



**CONCEPTION DE SURFACES POUR LE CONTRÔLE DE LA NUCLÉATION DE LA  
GLACE PAR OPTIMISATION BOÎTE NOIRE ET THÉORIE CLASSIQUE**

**PAR OLIVIER GAGNÉ**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ À L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI EN VUE  
DE L'OBTENTION DU GRADE DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES (M. Sc.) EN  
INFORMATIQUE**

**QUÉBEC, CANADA**

**© OLIVIER GAGNÉ, 2026**

## RÉSUMÉ

Dans un contexte où les changements climatiques occupent une place croissante, les tempêtes hivernales, les épisodes de froid extrême et les cycles de gel–dégel peuvent perturber plusieurs secteurs. L’accumulation de glace constitue notamment un risque important pour diverses infrastructures. Par exemple, les réseaux électriques peuvent être sévèrement touchés : l’accumulation de glace peut entraîner la rupture des lignes, privant ainsi plusieurs foyers d’électricité et donc de chauffage en pleine période hivernale. Dans ce même secteur, la glace réduit aussi l’efficacité des éoliennes, diminuant ainsi la quantité d’énergie produite à un moment de l’année où elle est fortement demandée. Des problèmes sont également causés aux ports, puisque la glace peut créer des blocages physiques pour la navigation, ce qui complique le débarquement des biens. Les cycles de gel–dégel causent aussi des bris aux infrastructures. Enfin, les avions sont également touchés, le givrage réduit l’aérodynamisme, ce qui augmente les pertes énergétiques.

Toutes ces industries ont trouvé des moyens pour lutter contre la glace, mais plusieurs de ces moyens peuvent être associés à des impacts environnementaux. C’est pourquoi il est nécessaire de développer des matériaux antigivres, capables de retarder la formation de la glace sans être polluants. Pour concevoir ces matériaux efficacement, il faut être capable de prédire le temps de nucléation sur une surface donnée. Des formules existent déjà, mais elles nécessitent de fabriquer la surface et de mesurer l’angle de contact entre la goutte et la surface. Or, les principales formules de calcul de l’angle de contact décrivent surtout les états limites de Wenzel et de Cassie–Baxter, alors qu’en réalité l’angle se situe fréquemment entre ces deux états.

C’est pourquoi, dans ce mémoire, à l’aide de l’optimisation boîte noire, une méthodologie a été développée pour, dans un premier temps, approximer l’angle de contact en réduisant le nombre de mesures coûteuses, à l’aide d’une fonction de transition entre les deux états. Dans un second temps, le temps de nucléation sur une surface donnée est approximé et, finalement, une surface optimale dans le domaine des données mesurées est déterminée. Cette méthodologie a été efficace pour approximer l’angle de contact avec une erreur absolue moyenne en pourcentage (MAPE) de 2,09 %. L’approximation du temps de nucléation présente une MAPE de 27,3 % et, finalement, une surface optimale a également été proposée.

## TABLE DES MATIÈRES

|                                                             |           |
|-------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Table des matières</b>                                   | <b>ii</b> |
| <b>Liste des tableaux</b>                                   | <b>iv</b> |
| <b>Liste des figures</b>                                    | <b>v</b>  |
| <b>I Introduction</b>                                       | <b>1</b>  |
| 1.1 Problématique                                           | 2         |
| 1.2 Apports du mémoire                                      | 4         |
| 1.3 Objectifs du mémoire                                    | 4         |
| 1.4 Organisation du mémoire                                 | 5         |
| <b>II Revue de littérature</b>                              | <b>6</b>  |
| 2.1 Givrage                                                 | 6         |
| 2.2 Angles                                                  | 7         |
| 2.3 Approximation du temps de nucléation                    | 8         |
| 2.4 Optimisation boîte noire                                | 13        |
| 2.5 Prédiction du temps de nucléation dans la littérature   | 15        |
| 2.6 Approximation de l'angle de contact dans la littérature | 16        |
| 2.7 Outils                                                  | 18        |

|                                                    |           |
|----------------------------------------------------|-----------|
| <b>III Méthodologie . . . . .</b>                  | <b>19</b> |
| 3.1 Approximation de l'angle de contact . . . . .  | 19        |
| 3.2 Approximation du temps de nucléation . . . . . | 22        |
| 3.3 Surface optimale . . . . .                     | 24        |
| <b>IV Résultats . . . . .</b>                      | <b>25</b> |
| 4.1 Résultats . . . . .                            | 25        |
| 4.2 Validation . . . . .                           | 31        |
| 4.3 Discussion . . . . .                           | 37        |
| <b>V Conclusion . . . . .</b>                      | <b>39</b> |
| <b>Bibliographie . . . . .</b>                     | <b>42</b> |

## LISTE DES TABLEAUX

|     |                                                                                                                                          |    |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1 | Domaine des paramètres expérimentaux (jeu de données principal). . . . .                                                                 | 27 |
| 4.2 | Paramètres optimisés et performance pour l'approximation de l'angle de contact (jeu principal). . . . .                                  | 28 |
| 4.3 | Résumé des paramètres et des performances pour l'approximation des temps de nucléation (jeu principal). . . . .                          | 29 |
| 4.4 | Surfaces optimales prédites dans le domaine des données (jeu principal). . . .                                                           | 31 |
| 4.5 | Paramètres optimisés et performance pour l'approximation de l'angle de contact (validation, $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). . . . . | 35 |
| 4.6 | Performance de l'approximation du temps de nucléation (validation, $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). .                                | 36 |

## LISTE DES FIGURES

|     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 | Tranche verticale d'une surface micro-structurée à piliers, illustrant le diamètre $D$ , la hauteur $H$ et l'espacement $S$ . . . . .                                                                                                                                                                                            | 3  |
| 2.1 | Représentation schématique des angles de contact d'une goutte d'eau sur une surface micro-structurée : (a) état de Wenzel et (b) état de Cassie–Baxter. Figure adaptée et modifiée à partir de <i>Contact angle microstates</i> de Vladsinger (Wikimedia Commons), licence CC BY-SA 3.0. . . . .                                 | 8  |
| 2.2 | Exemple de boîte noire . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 14 |
| 3.1 | Schéma de la méthodologie . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 19 |
| 3.2 | Schéma de la méthodologie pour déterminer $c_1$ à $c_4$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                | 22 |
| 3.3 | Schéma de la méthodologie pour déterminer $\theta_{IW}$ pour $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . . . . .                                                                                                                                                                                            | 23 |
| 3.4 | Schéma de la méthodologie pour déterminer la surface optimale . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                          | 24 |
| 4.1 | Montage expérimental [18]. Adaptée de Keshavarzi <i>et al.</i> (2024), sous licence CC BY 4.0. . . . .                                                                                                                                                                                                                           | 26 |
| 4.2 | Angle de contact d'une goutte sur les surfaces à (a) $T = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ et (b) $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . . . . .                                                                                                                                                                                        | 28 |
| 4.3 | Temps de nucléation de la glace sur les surfaces en silicone à micropiliers, avec $H = 10\text{ }\mu\text{m}$ pour (a) $T = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ et (b) $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , et $H = 20\text{ }\mu\text{m}$ pour (c) $T = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ et (d) $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . . . . . | 30 |
| 4.4 | Fonctions de répartition cumulées (rouge) des temps de nucléation de la glace à $T = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . . . . .                                                                                                                                                                                                      | 32 |
| 4.5 | Fonctions de répartition cumulées (rouge) des temps de nucléation de la glace à $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . . . . .                                                                                                                                                                                                      | 33 |

|     |                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.6 | Validation de l'angle de contact de la goutte sur des surfaces en silicone à $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , avec des diamètres de piliers de (a) $D = 80\text{ }\mu\text{m}$ et (b) $D = 110\text{ }\mu\text{m}$ .                                           | 35 |
| 4.7 | Validation des approximations du temps de nucléation de la glace pour des surfaces en caoutchouc de silicone à $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , avec des diamètres de piliers de (a) $D = 80\text{ }\mu\text{m}$ et (b) $D = 110\text{ }\mu\text{m}$ . . . . . | 36 |

## **CHAPITRE I**

### **INTRODUCTION**

La glace a un grand pouvoir destructeur quand elle se retrouve en trop grande quantité. En 1998, l'Amérique du Nord s'en rendit compte. Au Québec, de 50 à 90 mm de verglas ont été enregistrés du 5 au 9 janvier [4]. Cette tempête coûta 870 millions de dollars aux différents gouvernements et 1,4 milliard de dollars [23] aux compagnies d'assurances. Les dommages au réseau électrique ont été non négligeables. En effet, la moitié du Québec a alors été plongée dans le noir, sans électricité, pendant plusieurs jours [4]. La réparation et l'amélioration du système auront coûté 1,4 milliard de dollars à Hydro-Québec [23].

La Chine a aussi eu une expérience similaire à l'hiver 2008. Du 10 janvier au 6 février, certaines régions ont vu tomber d'extrêmes quantités de verglas. Au moins 70 mm ont été observés dans beaucoup de régions et jusqu'à 160 mm au mont Jigongshan [47]. Dans la région de Ghenzou, 80 % des infrastructures de déplacement électrique ont été endommagées [47]. Pire encore, la quasi-totalité du réseau à Chenzou a été détruite. En tout, plus de quatre millions de personnes ont été plongées dans l'obscurité. 36 740 lignes haute tension, 8 381 pylônes et 2 018 stations de transformateur ont été détruits [43]. Également, 35 000 poteaux téléphoniques et 20 000 tours cellulaires ont subi le même sort [43]. Près d'un demi million de bâtiments se

sont également effondrés. Cette tempête aura coûté 22,3 milliards de dollars américains en frais directs selon le gouvernement chinois [47].

Ces événements montrent les impacts dévastateurs que peut avoir la glace sur une société moderne et malheureusement avec les changements climatiques qui s'aggravent [8], cela signifie qu'il y aura plus d'épisodes de verglas dans le futur [24]. Dans ce contexte, le développement de matériaux capables de retarder la formation de la glace pourrait contribuer à réduire les impacts du verglas sur certaines infrastructures critiques, comme les réseaux électriques, les éoliennes ou encore les surfaces aéronautiques.

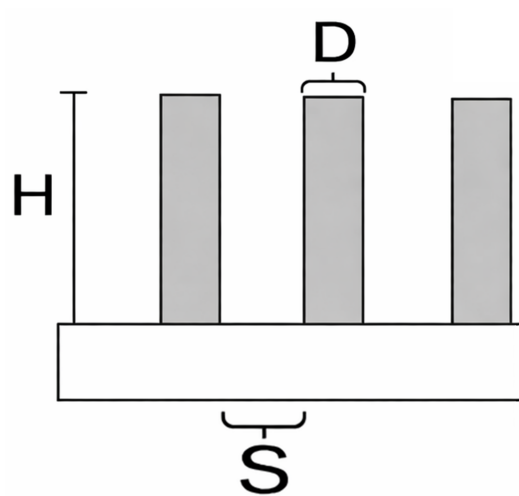
## **1.1 PROBLÉMATIQUE**

La nucléation est le processus qui permet aux gouttelettes d'eau de se cristalliser afin de former de la glace. Il en existe deux types. Le premier est la nucléation homogène. Celle-ci se produit sans aucun corps étranger et lorsque la température de l'eau est suffisamment basse pour que ses molécules se cristallisent [19]. Ensuite, la nucléation la plus commune dans la nature, qui cause le plus de problèmes, comme pendant la crise du verglas au Québec ou à l'hiver 2008 en Chine, est la nucléation hétérogène [13]. Pour sa part, la nucléation hétérogène se produit lorsqu'un corps étranger ou une surface rugueuse vient aider la cristallisation de l'eau en glace. Dans de nombreux cas, la nucléation se produit sur la surface solide en contact avec l'eau. C'est aussi cette surface qui contribue le plus au transfert d'énergie.

Il est possible de retarder le phénomène de nucléation hétérogène avec des surfaces rugueuses en silicone [16]. Comme le montre la figure 1.1, elles sont dotées de piliers micrométriques avec différents paramètres pouvant être influencés, comme le diamètre  $D$  ou la hauteur  $H$  des

cylindres, ou encore l'espacement  $S$  entre ceux-ci. La température joue également un grand rôle. Ces surfaces peuvent retarder la nucléation hétérogène de l'eau en glace en réduisant la zone de contact entre la goutte et la surface. Cela se produit car la goutte d'eau, ayant une grande tension de surface, tend à conserver sa forme de goutte même lorsqu'elle repose sur des piliers. Il existe deux états qu'une goutte peut avoir sur une surface où il est possible de calculer l'angle de contact, ce qui est utile pour prédire le temps de nucléation. Il s'agit de l'état de Wenzel [40] et celui de Cassie-Baxter [5].

Par contre, une goutte est rarement dans un de ces deux états. Elle se retrouve plus souvent dans un état intermédiaire entre ceux de Wenzel et Cassie-Baxter [16]. Il n'existe aucune formule pour prédire le temps de cet état intermédiaire sans d'abord fabriquer la surface. Il demeure difficile pour le moment de prévoir le temps de nucléation. Le phénomène de nucléation est également très stochastique, ce qui le rend très difficile à prévoir.



**Figure 1.1 : Tranche verticale d'une surface micro-structurée à piliers, illustrant le diamètre  $D$ , la hauteur  $H$  et l'espacement  $S$ .**

## **1.2 APPORTS DU MÉMOIRE**

Ce mémoire propose une méthode visant à approximer l'angle de contact dans l'état intermédiaire entre les états de Wenzel et de Cassie–Baxter à l'aide d'une fonction de transition. Cette approximation permet ensuite d'estimer plus précisément le temps de nucléation. Les paramètres du modèle sont calibrés à partir de données expérimentales au moyen d'une approche d'optimisation boîte noire. Finalement, une proposition de surfaces optimales, limitée au domaine couvert par les données utilisées, est présentée.

## **1.3 OBJECTIFS DU MÉMOIRE**

Puisqu'en pratique, une gouttelette d'eau se trouve rarement seulement à l'état de Wenzel ou de Cassie-Baxter, le premier objectif de ce mémoire vise à approximer l'angle de contact d'une gouttelette d'eau en fonction des paramètres de la surface. L'angle de contact correspond à l'angle formé entre la surface solide et la tangente à l'interface liquide–air au point de contact de la goutte, et constitue une mesure du mouillage de la surface par le liquide. Plus particulièrement, il sera estimé en fonction du diamètre des piliers, de l'espace entre les piliers, de la hauteur des piliers et de la température. Le deuxième objectif du mémoire vise à approximer le temps de nucléation en fonction des paramètres de la surface. Finalement, le troisième objectif vise à concevoir une surface optimale, donc de déterminer les meilleurs paramètres de la surface permettant de retarder la formation de la glace. Afin d'y parvenir, des données expérimentales et l'optimisation boîte noire seront utilisées.

Il est à noter qu'un article scientifique en lien avec le mémoire a été soumis à la revue scientifique Langmuir et est présentement en processus de révision. Un rapport technique a également été publié et il est disponible en Annexe.

#### **1.4 ORGANISATION DU MÉMOIRE**

Le mémoire est organisé comme suit. Le chapitre 2 expose la revue de littérature, afin de situer la problématique et les travaux dans le même domaine. Le chapitre 3 présente la méthodologie développée dans le cadre du mémoire et le chapitre 4 détaille les résultats. Les remarques finales sont présentées au chapitre 5.

## **CHAPITRE II**

### **REVUE DE LITTÉRATURE**

Cette section détaille les principaux concepts nécessaires à la bonne compréhension de la méthodologie. Dans un premier temps, la nucléation, le calcul des angles de contact, la collecte de données et l'optimisation boîte noire seront expliqués. Par la suite, ces notions seront mises en relation afin de présenter le cadre général de l'approche de la méthodologie.

#### **2.1 GIVRAGE**

La glace peut causer des problèmes dans bien des endroits. Elle augmente le risque d'accidents de la route [1], nuit encore à l'aérodynamisme des avions [6] et réduit l'efficacité des éoliennes [48]. Pour remédier à ces problèmes, des méthodes d'antigivrage actives, peu efficaces et polluantes pour l'environnement, sont utilisées [41]. Pour les avions, un liquide empêchant la nucléation est appliqué [41]. Sur les routes, différents types de sels sont appliqués, et pour les éoliennes, d'autres méthodes, comme le dégivrage mécanique ou encore électrique, sont également utilisées [11].

Il existe également des méthodes passives pour retarder la formation de la glace. Elles consistent souvent à utiliser une surface hydrophobique [46] ou à ajouter une couche hydrophobique sur

la surface [48]. Ces approches consistent à réduire la zone de contact entre la surface et les gouttelettes d'eau. Ces méthodes sont alors beaucoup moins polluantes pour l'environnement [41], puisqu'elles sont passives.

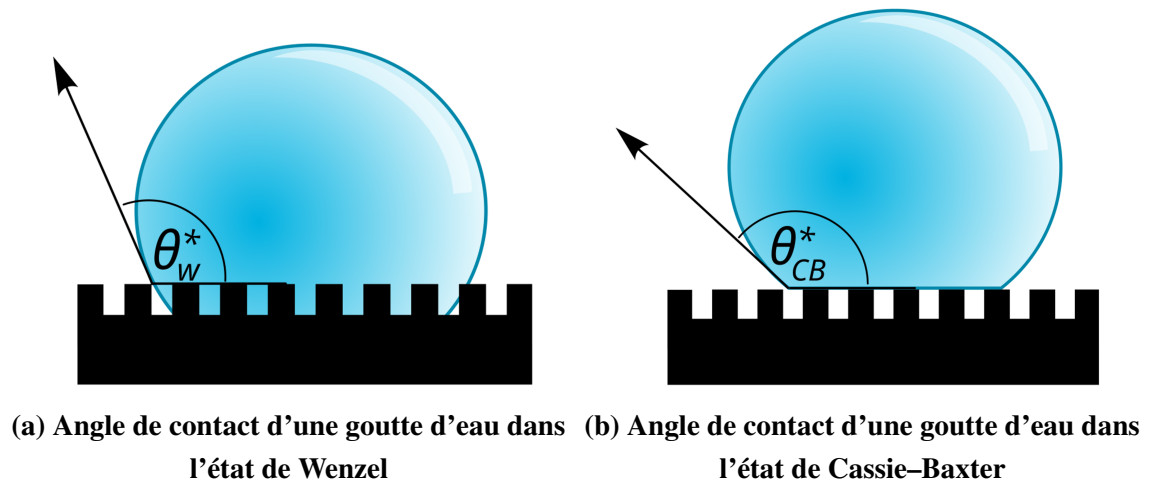
La glace peut être problématique à bien des endroits. Selon Gardner et Wang, les milieux touchés sont les sites de forages en mer, les éoliennes, la performance et l'aérodynamisme des avions, et plus encore [9]. Étant donné que les méthodes existantes pour retarder la formation de la glace sont mauvaises pour l'environnement [28], il apparaît important de développer de bonnes surfaces hydrophobiques ; pour cela, il est nécessaire de pouvoir prédire le temps de nucléation de l'eau en glace sur ces surfaces.

La prédiction du temps de nucléation a déjà été réalisée sur d'autres types de surfaces. Par exemple, Shangguan *et al.* ont réalisé cette prédiction sur une chaussée d'asphalte [34]. He *et al.*, pour leur part, ont étudié l'épaisseur de la glace sur des lignes électriques [12]. Des travaux similaires ont aussi été menés pour des ailes d'éolienne [20] ainsi que pour celles des avions [36]. Ces recherches disposaient toutes de beaucoup de données, ce qui permettait l'utilisation de méthodes d'apprentissage automatique pour effectuer des prédictions. Dans le cas présent, les données ne sont pas assez nombreuses et, comme elles dépendent de la géométrie de la surface, la même méthode ne peut pas être utilisée.

## **2.2 ANGLES**

L'angle de contact est l'un des facteurs qui contribue au temps de nucléation [16]. Comme il peut être remarqué sur la figure 2.1, lorsque la goutte est dans l'état de Wenzel [40], elle pénètre dans la surface, ce qui augmente l'aire de contact entre la surface et la goutte. Cela a

donc pour effet de diminuer le temps de nucléation, puisque le transfert d'énergie est augmenté. À l'opposé, lorsque la goutte est dans l'état de Cassie–Baxter [5], elle est soutenue par sa tension de surface, ce qui réduit alors l'aire de contact entre la goutte et la surface. Le transfert d'énergie est ainsi réduit et le temps de nucléation est augmenté. De façon générale, une augmentation de l'angle de contact entraîne un retard plus important de la nucléation.



**Figure 2.1 : Représentation schématique des angles de contact d'une goutte d'eau sur une surface micro-structurée : (a) état de Wenzel et (b) état de Cassie–Baxter. Figure adaptée et modifiée à partir de *Contact angle microstates* de Vladsinger (Wikimedia Commons), licence CC BY-SA 3.0.**

## 2.3 APPROXIMATION DU TEMPS DE NUCLÉATION

Pour concevoir des surfaces pouvant retarder la formation de la glace, il est nécessaire de prédire le temps de nucléation. Comme ce temps dépend notamment de l'angle de contact entre la goutte et la surface, il faut d'abord pouvoir estimer cet angle. Celui-ci peut être approximé à l'aide de modèles théoriques décrivant les états de Wenzel et de Cassie–Baxter.

Le facteur de mouillage [33] permet de décrire l'état de mouillage de la goutte sur la surface micro-structurée et intervient dans le calcul de l'aire de contact entre la goutte et le substrat. Il est défini comme étant :

$$f = \frac{\cos(\theta) + 1 - \Phi(\cos(\theta_i) + 1)}{(r_W - \Phi)\cos(\theta_i) + (1 - \Phi)} \quad (2.1)$$

où

$f$  facteur de mouillage ;

$\theta$  angle de contact apparent ( $^\circ$ ), mesuré sur la surface expérimentale ;

$\theta_i$  angle de contact intrinsèque ( $^\circ$ ), mesuré sur une surface plane ;

$r_W$  rapport de mouillage ;

$\Phi$  facteur géométrique.

Le rapport de mouillage  $r_W$  représente le rapport entre l'aire réelle de la surface micro-structurée et son aire projetée. Pour des surfaces constituées de piliers cylindriques, ce rapport peut être calculé comme suit [22] :

$$r_W = \frac{(D + S)^2 + \pi DH}{(D + S)^2} \quad (2.2)$$

où

$r_W$  rapport de mouillage ;

$D$  diamètre des piliers ( $\mu\text{m}$ ) ;

$S$  espacement entre piliers ( $\mu\text{m}$ ) ;

$H$  hauteur des piliers ( $\mu\text{m}$ ) ;

$\pi$  constante mathématique.

Le facteur géométrique  $\Phi$  représente la fraction de surface solide occupée par les piliers sur la surface micro-structurée. Il est donné par [22] :

$$\Phi = \frac{\pi D^2}{4(D + S)^2} \quad (2.3)$$

où

$D$  diamètre des piliers ( $\mu\text{m}$ ) ;

$S$  espacement entre les piliers ( $\mu\text{m}$ ).

Pour une goutte, la surface de contact en prenant compte de la pénétration entre les cylindres  $A$  peut être approximée par [44] :

$$A = A'(\Phi + f(r_W - \Phi)) \quad (2.4)$$

où

$A$  aire de contact goutte–substrat ( $\text{m}^2$ ) ;

$A'$  aire projetée de la goutte ( $\text{m}^2$ ) ;

$f$  facteur de mouillage ;

$r_W$  rapport de mouillage ;

$\Phi$  facteur géométrique.

$A'$  étant l'aire projetée de la goutte sur une surface plane [15] :

$$A' = \frac{(9\pi V^2)^{\frac{1}{3}} \sin^2(\theta)}{((2 + \cos(\theta))(\cos(\theta) - 1)^2)^{\frac{2}{3}}} \quad (2.5)$$

où

$V$  volume de la goutte ( $\text{m}^3$ ) ;

$\theta$  angle de contact apparent ( $^\circ$ ).

Le taux de nucléation hétérogène est défini comme étant [7, 38] :

$$J(T) = K(T) A \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{Hétéro}}^*(T)}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

où

$J(T)$  taux de nucléation hétérogène ( $s^{-1}$ );

$K(T)$  constante cinétique ( $m^{-2} s^{-1}$ );

$A$  aire de contact goutte–substrat ( $m^2$ );

$\Delta G_{\text{Hétéro}}^*$  barrière critique d'énergie libre (J);

$k_B$  constante de Boltzmann ( $J K^{-1}$ );

$T$  température absolue (K).

Le temps de nucléation moyen peut alors être défini comme étant :

$$t_E = \frac{1}{J(T)} \quad (2.7)$$

où

$t_E$  temps moyen de nucléation (s).

La barrière critique d'énergie est calculée comme :

$$\Delta G_{\text{Hétéro}}^* = \frac{16\pi\gamma_{IW}^3}{3(\Delta G_V)^2} \varphi(\theta) \quad (2.8)$$

où

$\gamma_{IW}$  énergie interfaciale glace–eau ( $J m^{-2}$ );

$\Delta G_V$  énergie libre volumique ( $J m^{-3}$ );

$\varphi(\theta)$  facteur géométrique.

Le facteur de correction géométrique servant à mieux calculer la barrière critique d'énergie est calculé comme :

$$\varphi(\theta_{IW}) = \frac{(1 - \cos(\theta_{IW}))^2 (2 + \cos(\theta_{IW}))}{4} \quad (2.9)$$

où

$\theta_{IW}$  angle de contact glace–eau ( $^\circ$ ).

Le facteur cinétique  $K(T)$  représente la fréquence des fluctuations moléculaires menant à la formation d'un noyau critique de glace. Il est défini comme suit :

$$K(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{k_B T^2 E}{(T - T_R)^2 k_B T}\right) n \quad (2.10)$$

où

$k_B$  constante de Boltzmann ( $\text{J K}^{-1}$ ) ;

$h$  constante de Planck ( $\text{J s}$ ) ;

$E$  paramètre énergétique ( $\text{K}$ ) ;

$T_R$  température caractéristique ( $\text{K}$ ) ;

$n$  densité moléculaire d'eau à l'interface ( $\text{m}^{-2}$ ).

L'énergie interfaciale glace-eau est obtenue avec [35] :

$$\gamma_{IW} = (28 + 0.25(T - 273.15)) \times 10^{-3} \quad (2.11)$$

où

$\gamma_{IW}$  énergie interfaciale glace-eau ( $\text{J m}^{-2}$ ) ;

$T$  température absolue ( $\text{K}$ ).

La quantité d'énergie pour la transition de phase est calculée :

$$\Delta G_V = \frac{T_m - T}{T_m} \Delta H_V \quad (2.12)$$

où

$\Delta G_V$  énergie libre volumique ( $\text{J m}^{-3}$ ) ;

$T_m$  température de fusion de la glace ( $\text{K}$ ) ;

$T$  température absolue ( $\text{K}$ ) ;

$\Delta H_V$  enthalpie de fusion volumique ( $\text{J m}^{-3}$ ).

Cependant, en pratique, l'angle de contact est rarement dans un état purement de Wenzel ou de Cassie–Baxter; il se trouve entre les deux états. Malheureusement, il n'existe aucune formule pour le calculer.

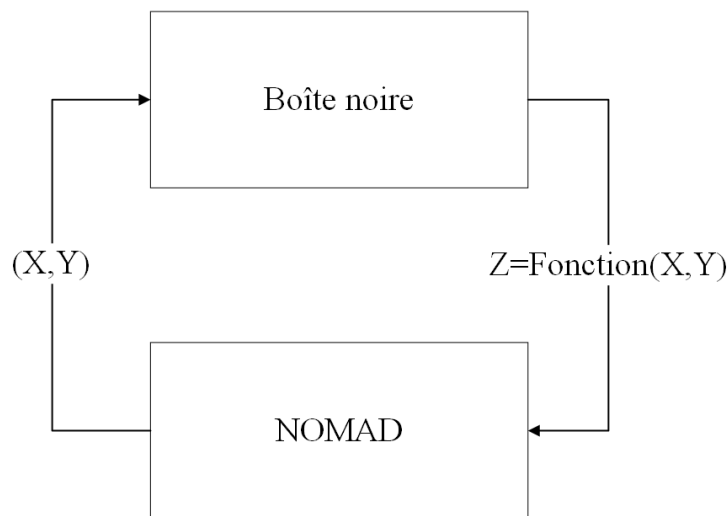
## **2.4 OPTIMISATION BOITE NOIRE**

Lorsqu'une forme analytique d'un problème n'est pas connue et qu'une optimisation sans contraintes doit être réalisée, l'optimisation par boîte noire [2] devient alors une très bonne façon de trouver une solution à un problème d'optimisation. Cette technique devient surtout utile lors de simulations ou encore quand la fonction objective est très coûteuse, et quand il est impossible de calculer un gradient.

L'optimisation boîte noire est utilisée quand la représentation analytique de la fonction objective ne peut être déterminée. Le problème peut alors être traité comme une boîte noire et les dérivées ne sont pas utilisées dans la résolution du problème d'optimisation [29]. Des paramètres d'entrée sont fournis au solveur de la boîte noire et les résultats de celle-ci sont observés afin d'améliorer la solution. L'optimisation boîte noire est souvent utilisée dans l'optimisation des hyperparamètres, comme c'est le cas pour ce projet. NOMAD est un logiciel d'optimisation boîte noire qui est l'implémentation de l'algorithme Mesh Adaptive Direct Search (MADS) [2]. Celui-ci n'utilise pas de dérivées ou de gradients. Il explore plutôt l'espace d'états à l'aide d'un maillage, qui est rétréci ou agrandi selon les solutions obtenues à chaque itération.

NOMAD [3] propose des valeurs pour les variables d'optimisation pour la boîte noire. Par la suite, l'utilisateur fournit la façon de calculer la valeur de la boîte noire en fonction des valeurs des variables d'optimisation. Par la suite, NOMAD retourne de nouvelles valeurs pour

les variables d'optimisation pour être évaluées. Le maillage est alors rétréci ou grossi et une nouvelle itération est commencée. Un budget d'évaluation est alors donné à NOMAD comme critère d'arrêt. L'optimisation boîte noire est utilisée dans une multitude de domaines, comme l'optimisation d'un réseau électrique [14], la conception de pneus d'automobile [26] ou encore l'optimisation d'un système d'eau [10].



**Figure 2.2 : Exemple de boîte noire**

La figure 2.2 montre un exemple d'optimisation par boîte noire. Ici,  $Fonction(X,Y)$  est optimisée. Le but de NOMAD est de maximiser la fonction en proposant des valeurs de  $X$  et de  $Y$  jusqu'à ce que le budget d'itérations soit atteint. Pour commencer, NOMAD évalue la valeur initiale  $Z$  pour les valeurs initiales de  $X$  et de  $Y$  fournies par l'utilisateur. Par la suite, de nouveaux couples de  $X$  et de  $Y$  sont proposés et, à chaque fois, la valeur  $Z$  de la fonction est évaluée pour ces valeurs. Une fois le budget atteint, la meilleure solution est retournée.

## 2.5 PRÉDICTION DU TEMPS DE NUCLÉATION DANS LA LITTÉRATURE

Dans ce travail [39], un simulateur par éléments finis a été développé pour simuler de nouvelles données de surface micro-texturées à partir de paramètres géométriques et de modèles physiques. Les paramètres principalement considérés sont la largeur, la hauteur et le pas entre les piliers. Après avoir généré environ 1000 points, plusieurs modèles de prédiction, comme un réseau de neurones, un SVM, un GPR et un arbre de décisions, furent entraînés. Le réseau de neurones fut finalement celui qui a le mieux performé et fut sélectionné pour la suite. La validation du modèle fut réalisée avec des données expérimentales. Les principaux problèmes avec cette approche sont que, pour obtenir les paramètres géométriques, ceux-ci sont mesurés à l'aide de la microscopie électronique à balayage. Ainsi, pour constituer un grand ensemble, cela est très coûteux en temps. De plus, la simulation peut aussi être longue et les données doivent être nettoyées à la main. Malgré le fait que leur approche donne de très bons résultats, il ne sera pas réaliste d'appliquer cette approche dans cette recherche, où les données du temps de nucléation ont déjà été prises et où ces paramètres géométriques n'ont pas été mesurés.

Une autre façon d'approximer le temps de nucléation est d'utiliser le taux de nucléation, comme dans cette recherche [45]. Dans [45], des données furent collectées à plusieurs températures différentes sur une surface d'aluminium afin d'obtenir un taux de nucléation. Par la suite, avec ce taux, l'approximation du temps de gel à d'autres températures devient possible. Dans le cas présent, ceci n'est pas très utile, car l'approximation se fait sur la même surface et, dans le cas de cette recherche, l'objectif est de prédire pour d'autres surfaces.

D'autres chercheurs ont aussi utilisé l'apprentissage machine pour prédire le temps de nucléation [16]. En effet, dans [16], des données expérimentales furent collectées avec des

surfaces rugueuses présentant différents paramètres. Un réseau de neurones profond fut ensuite entraîné avec plus de 200 points expérimentaux. Un coefficient de corrélation  $R^2$  de 0,99 fut obtenu. Cependant, l'angle de contact est utilisé pour la prédiction du temps de nucléation et, pour l'obtenir, il faut le mesurer. Ainsi, il faut produire la surface, ce qui est coûteux.

Dans un autre article [18], une autre technique fut utilisée pour approximer le temps de nucléation sur une surface à micropiliers. Le mouillage fut mesuré et calculé afin de déterminer l'aire de contact entre la goutte et la surface. Comme le mouillage est entre l'état de Wenzel et celui de Cassie–Baxter, la présence d'un état intermédiaire fut conclue. Des calculs physiques furent utilisés pour calculer le taux de nucléation, qui permet d'obtenir le temps de nucléation en fonction de cette aire qui dépend du mouillage. Ainsi, des prédictions deviennent possibles, mais encore une fois, l'angle de contact est requis, ce qui est coûteux en temps et en argent à obtenir. Ainsi, une prédiction pour de nouvelles surfaces n'est pas possible. Par contre, l'idée d'état intermédiaire est intéressante et constitue ce qui va être exploré dans cette recherche. L'objectif est d'essayer de prédire l'angle de contact à l'aide d'une fonction de transition entre les deux états de Wenzel et de Cassie–Baxter.

## **2.6 APPROXIMATION DE L'ANGLE DE CONTACT DANS LA LITTÉRATURE**

La prédiction de l'angle de la goutte dans l'état de Wenzel sur une surface à micropiliers peut être réalisée à partir de la largeur, de l'espacement et de la hauteur des piliers [21]. En effet, dans [21], l'énergie libre totale  $F$  est calculée et, en traçant  $F$  en fonction de l'angle apparent, le minimum global est identifié. L'angle correspondant constitue alors l'angle prédit. Cette approche fonctionne, mais ici, le problème n'est pas purement dans l'état de Wenzel. Elle ne peut donc pas être appliquée.

L'état de Wenzel [40] correspond à une situation dans laquelle la goutte occupe tout l'espace. Elle rentre entre les défauts et les pilosités de la surface. Ceci a donc comme effet de réduire le temps de nucléation, vu que l'aire de contact entre la goutte et la surface est augmentée. Cela fait qu'il y a un plus grand transfert d'énergie entre les deux corps. Il est possible de calculer l'angle de contact dans cet état avec l'équation (3.2).

L'état de Cassie–Baxter [5] correspond à une situation dans laquelle la goutte « flotte » au-dessus des pilosités de la surface, en raison de la tension de surface de l'eau qui maintient la goutte ensemble. Ceci a donc comme effet de réduire l'aire de contact entre la goutte et la surface, réduisant ainsi le transfert d'énergie. Cela signifie donc que les temps de nucléation dans l'état de Cassie–Baxter sont nettement plus élevés que dans l'état de Wenzel. Il est également possible de calculer l'angle de contact dans l'état de Cassie–Baxter avec l'équation (3.3). Ces deux états seront une partie très importante dans l'approximation de l'angle de contact réel.

Il existe aussi une autre façon de calculer l'angle dans les états de Wenzel et de Cassie–Baxter [42]. Dans [42], la goutte est considérée à une échelle macroscopique et non microscopique. La chimie et la géométrie locales sont combinées afin de calculer l'angle de contact. Cela permet de calculer un meilleur angle de contact, puisque cette technique prend en compte tous les états de la goutte associés à des minima locaux, plutôt que de seulement estimer pour la goutte au complet. Malheureusement, pour utiliser cette technique, il faut faire des mesures supplémentaires lors de la collecte de données. Vu que les données de cette recherche sont déjà recueillies, il ne sera pas possible de l'utiliser.

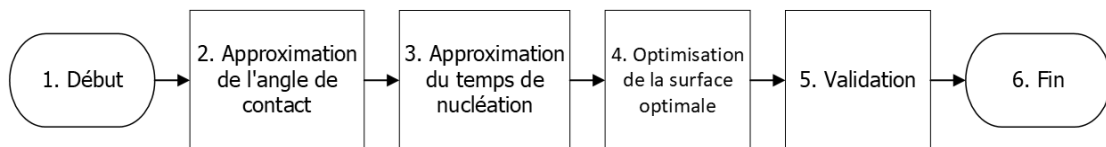
## 2.7 OUTILS

Tout ce projet a été réalisé en Python [32] dans un environnement Jupyter Notebook [31]. Les bibliothèques Pandas [37] et NumPy [27] ont servi à la manipulation des données et au calcul des équations. La visualisation des résultats a été effectuée à l'aide de Matplotlib [25] et Plotly [30]. Finalement, l'optimisation boîte noire a été réalisée avec la bibliothèque PyNomadBBO [3].

## CHAPITRE III

### MÉTHODOLOGIE

Cette section détaille la méthodologie développée dans le cadre de ce mémoire. Du nettoyage des données jusqu'à l'approximation du temps de nucléation, en passant par l'approximation des angles de contact, et en finissant par l'optimisation du modèle afin de trouver la surface optimale qui retarde le plus la nucléation d'une goutte.



**Figure 3.1 : Schéma de la méthodologie**

#### 3.1 APPROXIMATION DE L'ANGLE DE CONTACT

Afin de modéliser des surfaces qui retardent au maximum la nucléation de l'eau en glace, il est nécessaire d'approximer l'angle de contact. Pour cela, une fonction de transition a été utilisée en s'appuyant sur les équations théoriques de Wenzel et de Cassie–Baxter. Cette nouvelle équation est très similaire à une somme pondérée, mais avec des poids variables.

$$\cos \theta_p = f_{tra} c_1 \cos \theta_W + (1 - f_{tra}) c_2 \cos \theta_{CB}. \quad (3.1)$$

où

$\theta_p$  angle de contact approximé ( $^\circ$ );

$f_{tra}$  facteur de transition;

$c_1$  paramètre du modèle;

$c_2$  paramètre du modèle;

$\theta_W$  angle de Wenzel ( $^\circ$ );

$\theta_{CB}$  angle de Cassie–Baxter ( $^\circ$ ).

L'angle de contact dans l'état de Wenzel [40] :

$$\cos \theta_W = r_W \cos \theta_i \quad (3.2)$$

où

$\theta_W$  angle de contact selon le modèle de Wenzel ( $^\circ$ );

$r_W$  rapport de mouillage;

$\theta_i$  angle de contact intrinsèque ( $^\circ$ ).

L'angle de contact dans l'état de Cassie–Baxter [5] :

$$\cos \theta_{CB} = \Phi (\cos \theta_i + 1) - 1 \quad (3.3)$$

où

$\theta_{CB}$  angle de contact selon le modèle de Cassie–Baxter ( $^\circ$ );

$\Phi$  facteur géométrique;

$\theta_i$  angle de contact intrinsèque ( $^\circ$ ).

Le facteur de transition est défini comme suit :

$$f_{tra} = \frac{1}{1 + e^{-c_3 \left( \frac{S}{H^{0.6}} - c_4 \right)}} \quad (3.4)$$

où

$f_{tra}$  valeur de transition en fonction de  $S$  et  $H$  ;

$c_3$  paramètre du modèle ;

$c_4$  paramètre du modèle ;

$S$  espacement entre les piliers ( $\mu\text{m}$ ) ;

$H$  hauteur des piliers ( $\mu\text{m}$ ).

La fonction de transition est basée sur la fonction sigmoïde (souvent utilisée comme fonction de transition) :

$$\text{Sig}(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}}. \quad (3.5)$$

Cette fonction a la particularité d'avoir une image variant de 0 à 1. Pour ce problème, l'expression  $c_3 \left( \frac{S}{H^{0.6}} - c_4 \right)$  a été ajoutée, de sorte que la fonction puisse varier en fonction de  $S$  et de  $H$ . L'exposant 0,6 de la hauteur du pilier ( $H$ ) a été choisi pour donner moins de poids à cette variable, puisqu'il s'agit d'un facteur moins important [16].

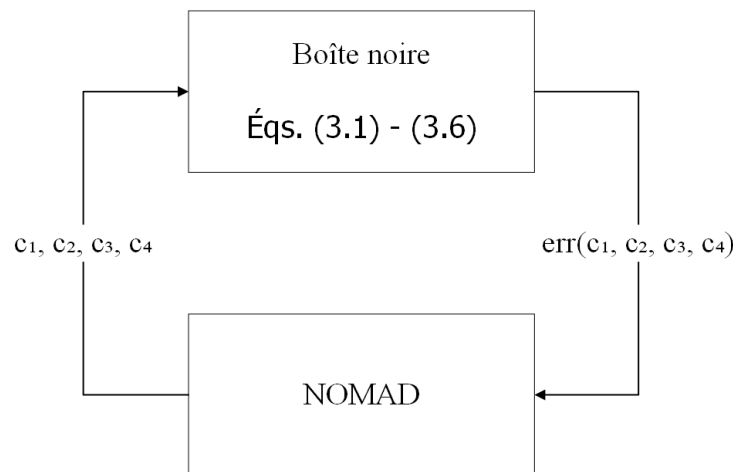
Pour calculer les paramètres  $C_1$  à  $C_4$  des équations (3.1) et (3.4), il est nécessaire de définir une fonction d'erreur  $\text{err}(c_1, c_2, c_3, c_4)$  :

$$\text{err}(c_1, c_2, c_3, c_4) = \sum_{i \in \Omega} |\theta_e^i - \theta_p^i| \quad (3.6)$$

où  $\Omega$  est l'ensemble des données expérimentales,  $\theta_e^i$  les angles de contact expérimentaux et  $\theta_p^i$  les angles approximés.

L'équation 3.6 prend en entrée tous les paramètres du modèle, puis itère sur toutes les données, calculant ainsi tous les angles de Cassie–Baxter et de Wenzel, les fonctions de transition et, finalement, les angles approximatés. Par la suite, la différence entre chaque paire d'angles calculés à l'aide de la fonction de transition et ceux mesurés expérimentalement est calculée, puis sommée. Cela retourne alors l'erreur totale sur toutes les données pour chaque ensemble de paramètres  $c_1$  à  $c_4$ .

Par la suite, le programme d'optimisation NOMAD est utilisé pour minimiser la somme de l'équation (3.6). Cela a donc pour effet de trouver les quatre paramètres qui approximent le mieux les données expérimentales. Les paramètres du modèle permettant l'approximation de l'angle de contact dans le voisinage des données sont alors obtenues.



**Figure 3.2 : Schéma de la méthodologie pour déterminer  $c_1$  à  $c_4$**

### 3.2 APPROXIMATION DU TEMPS DE NUCLÉATION

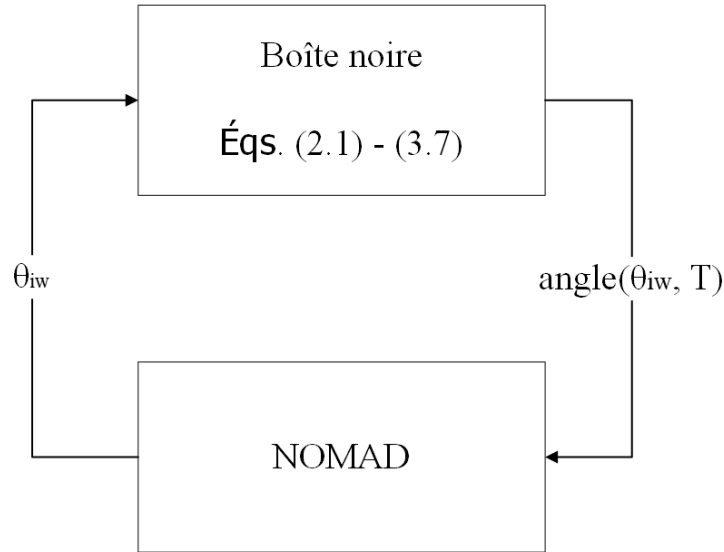
Le seul élément manquant pour la prédiction du temps de nucléation est  $\theta_{IW}$  pour l'équation (2.9). Étant trop petit pour être mesuré, cet angle doit également être trouvé à l'aide de

l'optimisation. Une fonction similaire à celle utilisée pour déterminer l'angle de contact doit alors être définie. Cette fonction retourne la somme des différences entre les temps de nucléation mesurés et approximés en fonction de  $\theta_{IW}$ . Cet angle dépend de la température. Il doit donc être optimisé pour  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$$\text{angle}(\theta_{IW}, T) = \sum_{i \in \Omega} |t_e^i - t_p^i| \quad (3.7)$$

où  $\Omega$  est l'ensemble des données expérimentales,  $t_e^i$  les temps expérimentaux et  $t_p^i(\theta_{IW})$  les temps de nucléation approximés (en fonction de  $\theta_{IW}$ ).

Une fois ces deux angles trouvés pour  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , des approximations des temps de nucléation à ces températures peuvent alors être réalisées.



**Figure 3.3 : Schéma de la méthodologie pour déterminer  $\theta_{IW}$  pour  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .**

### 3.3 SURFACE OPTIMALE

Pour déterminer une surface optimale permettant de maximiser le retard de nucléation, l'optimisation boîte noire est utilisée. Celle-ci cherche, à partir du modèle, à déterminer la surface optimale (dans le domaine étudié) pour chaque température. Pour ce faire, une fonction objectif est définie à partir du temps de nucléation prédit par le modèle. Comme l'algorithme utilisé effectue une minimisation, le problème est formulé en minimisant l'opposé du temps de nucléation :

$$temps(D, H, S, T) = -t_{nuc}(D, H, S, T) \quad (3.8)$$

où  $t_{nuc}(D, H, S, T)$  est le temps de nucléation approximé par le modèle. La maximisation de  $t_{nuc}$  est équivalente à la minimisation de  $-t_{nuc}$ .

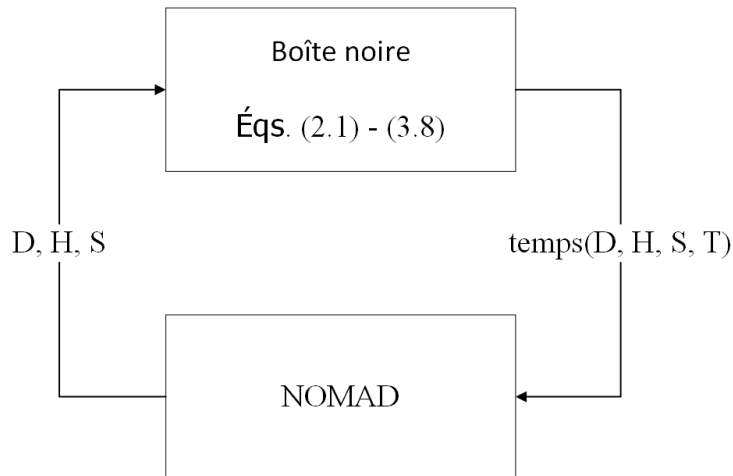


Figure 3.4 : Schéma de la méthodologie pour déterminer la surface optimale

## CHAPITRE IV

### RÉSULTATS

Dans cette section, il sera d'abord question de présenter les données expérimentales et celles de validation. Par la suite, les résultats seront présentés et discutés à l'aide de métriques liées à l'approximation des angles de contact, du temps de nucléation et à la détermination de la surface optimale dans le domaine des données. Finalement, une validation avec un autre jeu de données sera réalisée.

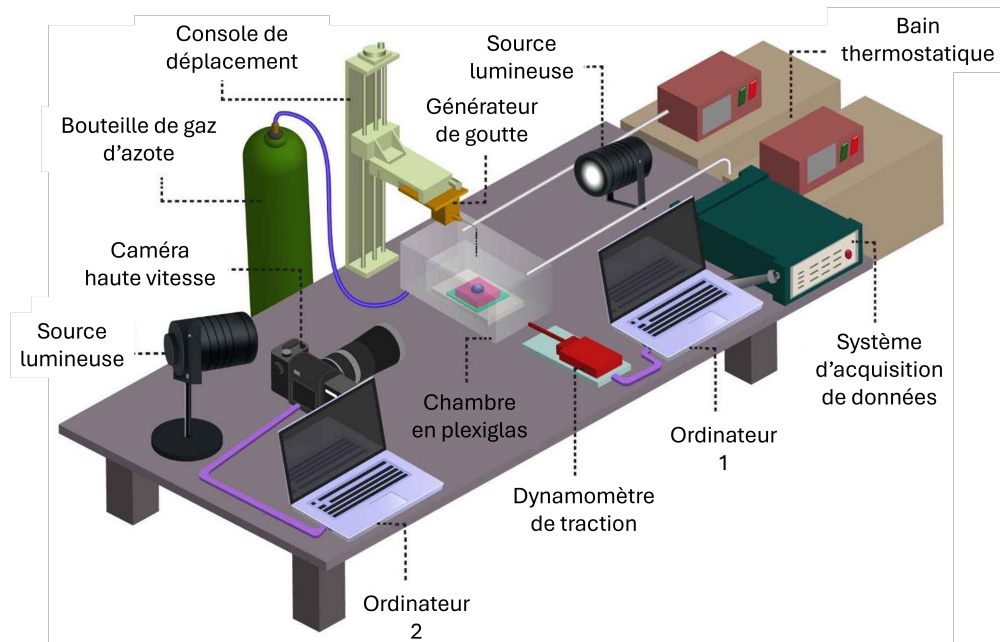
#### 4.1 RÉSULTATS

##### 4.1.1 DONNÉES UTILISÉES

Les données utilisées [18] dans cette section ont été récoltées par Keshavarzi *et al.*. Le temps de nucléation ainsi que l'angle de contact entre la surface et la goutte ont été mesurés à l'aide du montage expérimental présenté à la figure 4.1. Les piliers des surfaces testées ont tous un diamètre  $D = 10 \mu\text{m}$ , des hauteurs  $H = 10 \mu\text{m}$  et  $20 \mu\text{m}$  et un espacement  $S = 5 \mu\text{m}$ ,  $10 \mu\text{m}$ ,  $20 \mu\text{m}$ ,  $30 \mu\text{m}$ ,  $40 \mu\text{m}$ ,  $70 \mu\text{m}$  et  $100 \mu\text{m}$ . Les gouttes avaient un volume de  $10 \mu\text{L}$ . Toutes les combinaisons possibles de ces paramètres ont été mesurées 10 fois chacune à  $T = -10^\circ\text{C}$  et  $T = -20^\circ\text{C}$ .

Pour chaque mesure, une goutte d'eau déionisée de  $10\ \mu\text{L}$  était placée dans une chambre de plexiglas remplie d'azote et maintenue à une température donnée. L'angle de contact et le temps nécessaire pour que la goutte gèle étaient ensuite mesurés à l'aide d'une caméra haute vitesse.

Les données [18] ont été collectées à l'aide du montage expérimental de la figure 4.1. Pour la mesure, une goutte d'eau déionisée de  $10\ \mu\text{L}$  était placée dans la chambre de plexiglas, qui était remplie d'azote à une certaine température définie. Ensuite, on mesurait l'angle de contact et le temps nécessaire pour que la goutte gèle à l'aide de la caméra haute vitesse.



**Figure 4.1 : Montage expérimental [18]. Adaptée de Keshavarzi *et al.* (2024), sous licence CC BY 4.0.**

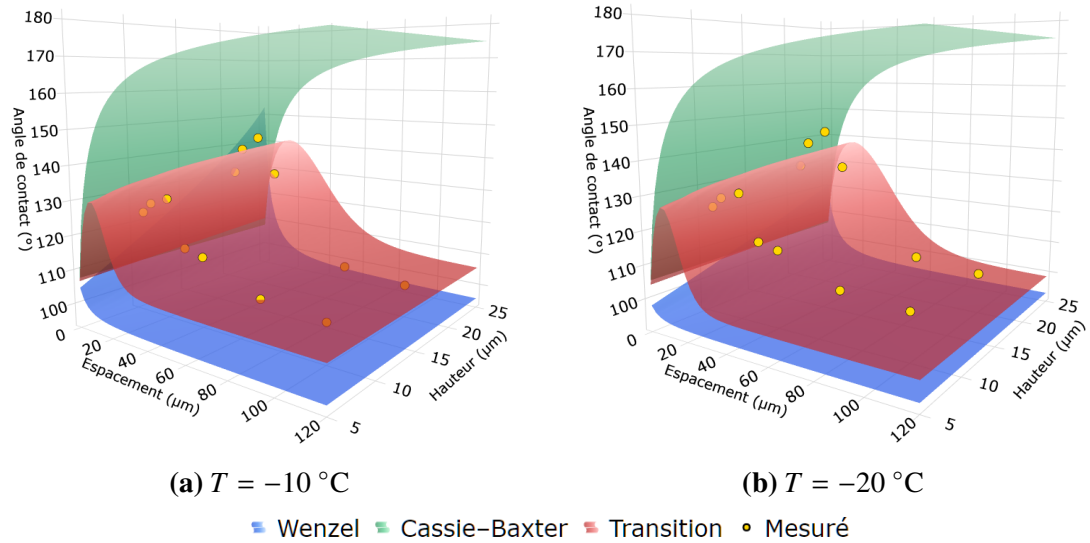
**Tableau 4.1 : Domaine des paramètres expérimentaux (jeu de données principal).**

| Paramètre                | Valeurs / description                                                                                                              |
|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Diamètre des piliers $D$ | 10 $\mu\text{m}$                                                                                                                   |
| Hauteur des piliers $H$  | 10 $\mu\text{m}$ et 20 $\mu\text{m}$                                                                                               |
| Espacement $S$           | 5 $\mu\text{m}$ , 10 $\mu\text{m}$ , 20 $\mu\text{m}$ , 30 $\mu\text{m}$ , 40 $\mu\text{m}$ , 70 $\mu\text{m}$ , 100 $\mu\text{m}$ |
| Température $T$          | -10 °C et -20 °C                                                                                                                   |
| Volume de goutte $V$     | 10 $\mu\text{L}$                                                                                                                   |
| Répétitions              | 10 mesures par combinaison                                                                                                         |

#### 4.1.2 APPROXIMATION DE L'ANGLE DE CONTACT

Puisque l'angle de contact réel de la goutte se situe entre les angles calculés par Wenzel et Cassie–Baxter, la fonction de transition constitue une approche adaptée pour approximer l'angle de contact.

En suivant la méthodologie, les paramètres du modèle  $c_1$  à  $c_4$ , introduits afin d'optimiser la fonction de transition sur les données, sont obtenus en minimisant la somme de l'équation (3.6). Le domaine des paramètres est d'abord fixé de -10 à 10, puis réajusté au besoin. Les valeurs obtenues sont  $c_1 = 0,58300675119152$ ,  $c_2 = 5,65445621119218$ ,  $c_3 = 2,58164406154465$  et  $c_4 = 0,90242543026997$ . En observant la figure 4.2, qui présente l'angle de contact en fonction de l'espacement et de la hauteur, il est constaté que, pour  $T = -10$  °C et  $T = -20$  °C, la surface de transition (rouge), située entre les surfaces de Wenzel (bleu) et de Cassie–Baxter (vert), suit étroitement les points expérimentaux (jaune). Pour appuyer cette observation, l'erreur absolue moyenne en pourcentage est de 2,09 %, la médiane est de 1,07 % et un coefficient  $R^2 = 0,92$  est obtenu. Ces résultats confirment que la méthodologie permet d'approximer adéquatement l'angle de contact sur les données expérimentales, en représentant l'état intermédiaire entre ceux de Wenzel et de Cassie–Baxter.



**Figure 4.2 : Angle de contact d'une goutte sur les surfaces à (a)  $T = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$  et (b)  $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .**

**Tableau 4.2 : Paramètres optimisés et performance pour l'approximation de l'angle de contact (jeu principal).**

|             | Valeur           | Commentaire                             |
|-------------|------------------|-----------------------------------------|
| $c_1$       | 0,58300675119152 | Paramètres de la fonction de transition |
| $c_2$       | 5,65445621119218 |                                         |
| $c_3$       | 2,58164406154465 |                                         |
| $c_4$       | 0,90242543026997 |                                         |
| MAPE (%)    | 2,09             | Erreur absolue moyenne en %             |
| Médiane (%) | 1,07             | Médiane de l'erreur absolue en %        |
| $R^2$       | 0,92             | Qualité d'ajustement                    |

#### 4.1.3 TEMPS DE NUCLÉATION

Pour le calcul du temps de nucléation, l'angle de contact obtenu à l'étape précédente à l'aide de la fonction de transition est utilisé. Il faut également déterminer  $\theta_{IW_p}$  à l'aide du problème d'optimisation de l'équation (3.7) pour chaque température, puisque cet angle dépend de  $T$ . Dans ce cas, les températures considérées sont  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . On obtient

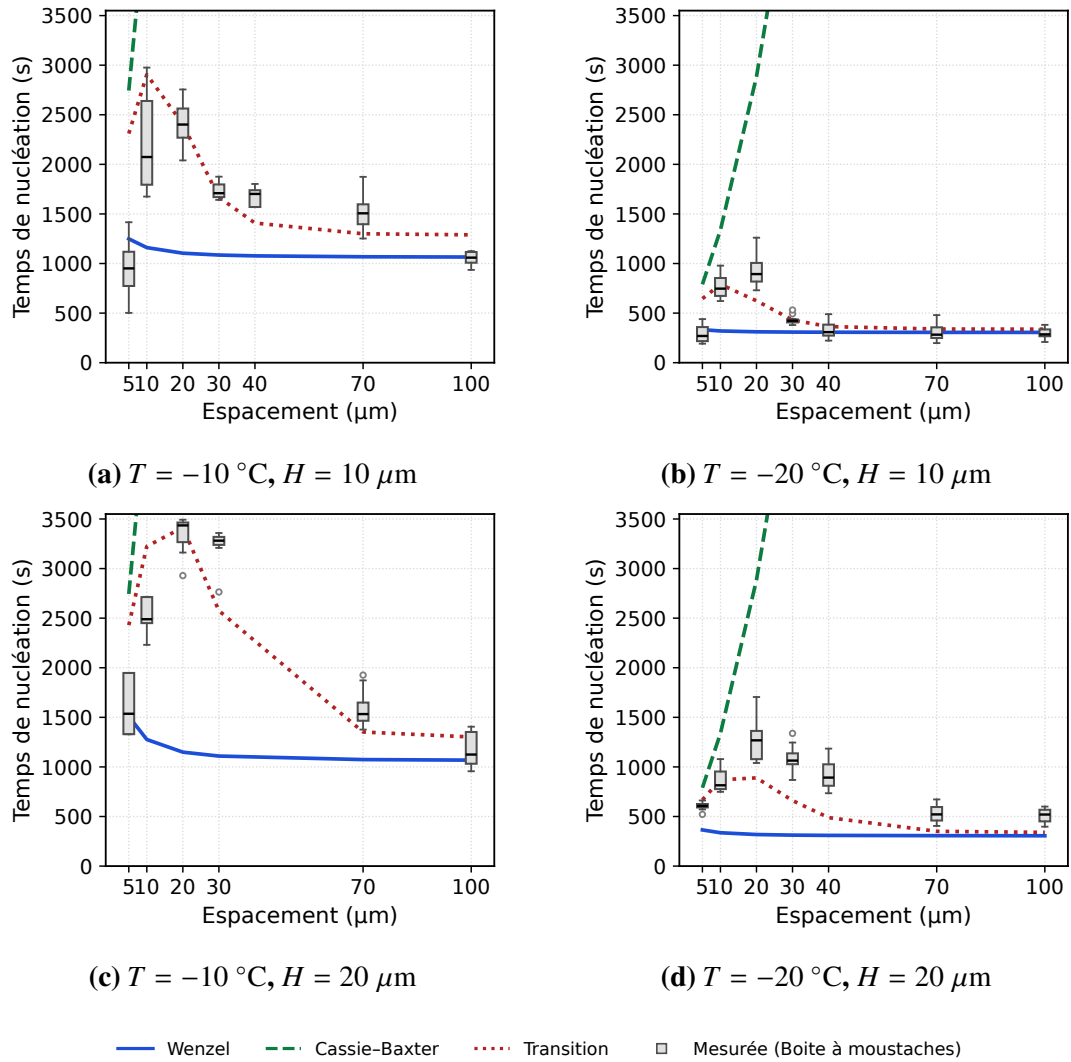
alors  $\theta_{IW_p} = 49,6918425404838^\circ$  pour  $-10^\circ\text{C}$  et  $\theta_{IW_p} = 83,38854995304851^\circ$  pour  $-20^\circ\text{C}$ . La figure 4.3 montre que la courbe rouge, correspondant à l'approximation du temps de nucléation obtenue avec l'angle calculé par la fonction de transition, demeure proche des valeurs expérimentales représentées par les boîtes à moustaches (plusieurs mesures par surface), et que sa tendance générale suit bien celle des données. Les courbes bleues et vertes représentent les temps de nucléation calculés à partir des angles de Wenzel et de Cassie–Baxter. La MAPE est de 27,3 %, la médiane est de 16,2 % et le coefficient de détermination est de  $R^2 = 0,75$ . On peut ainsi en déduire que le modèle approxime correctement le temps de nucléation.

**Tableau 4.3 : Résumé des paramètres et des performances pour l'approximation des temps de nucléation (jeu principal).**

|                                                     | $T = -10^\circ\text{C}$ | $T = -20^\circ\text{C}$ |
|-----------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Angle interfacial optimisé $\theta_{IW_p}$ (degrés) | 49,6918425404838°       | 83,38854995304851°      |
| MAPE (%)                                            | 27,3                    |                         |
| Médiane (%)                                         | 16,2                    |                         |
| $R^2$                                               | 0,75                    |                         |

#### 4.1.4 SURFACE OPTIMALE

Comme le modèle basé sur la fonction de transition reproduit la forme générale des données expérimentales, il est possible d'utiliser l'optimisation boîte noire sur l'équation (3.8) afin de déterminer la hauteur et l'espacement optimaux pour  $T = -20^\circ\text{C}$  et  $T = -10^\circ\text{C}$  dans le domaine étudié. Pour  $T = -20^\circ\text{C}$ , une surface constituée de cylindres de diamètre  $D = 10\ \mu\text{m}$ , d'espacement  $S = 15\ \mu\text{m}$  et de hauteur  $H = 20\ \mu\text{m}$  est obtenue, avec un temps de nucléation approximé de 808 s. Pour  $T = -10^\circ\text{C}$ , la surface optimale prédite correspond à  $D = 10\ \mu\text{m}$ ,  $S = 16\ \mu\text{m}$  et  $H = 20\ \mu\text{m}$ , avec un temps de nucléation approximé de 4479 s.



**Figure 4.3 : Temps de nucléation de la glace sur les surfaces en silicone à micropiliers, avec  $H = 10\text{ }\mu\text{m}$  pour (a)  $T = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$  et (b)  $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , et  $H = 20\text{ }\mu\text{m}$  pour (c)  $T = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$  et (d)  $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .**

Il est également possible d'approximer le temps de nucléation maximal en fixant l'espacement  $S$  entre les piliers et en laissant les variables varier librement. Pour chaque valeur de  $S$ , 8000 points sont générés afin d'observer la distribution et la valeur maximale à  $T = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$  et à  $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les figures 4.4 et 4.5 présentent ces résultats. Une courbe rouge y représente la probabilité cumulée (axe de droite). Par exemple, à  $t = 750\text{ s}$  dans la figure 4.4a, la probabilité

cumulée est d'environ 50 %, ce qui signifie que, selon le modèle, le temps de nucléation à  $T = -10\text{ °C}$  a environ 50 % de chances d'être inférieur à 750 s.

En examinant la figure 4.4, qui présente les distributions à  $T = -10\text{ °C}$ , le temps de nucléation maximal se situe entre  $S = 15\text{ }\mu\text{m}$  et  $S = 16\text{ }\mu\text{m}$ , visibles aux figures 4.4c et 4.4d. Cela concorde avec les résultats d'optimisation obtenus précédemment. Pour  $T = -20\text{ °C}$ , la même analyse montre que l'espacement  $S = 15\text{ }\mu\text{m}$  (figure 4.5c) maximise le temps de nucléation, ce qui confirme à nouveau les résultats de l'optimisation boîte noire.

**Tableau 4.4 : Surfaces optimales prédites dans le domaine des données (jeu principal).**

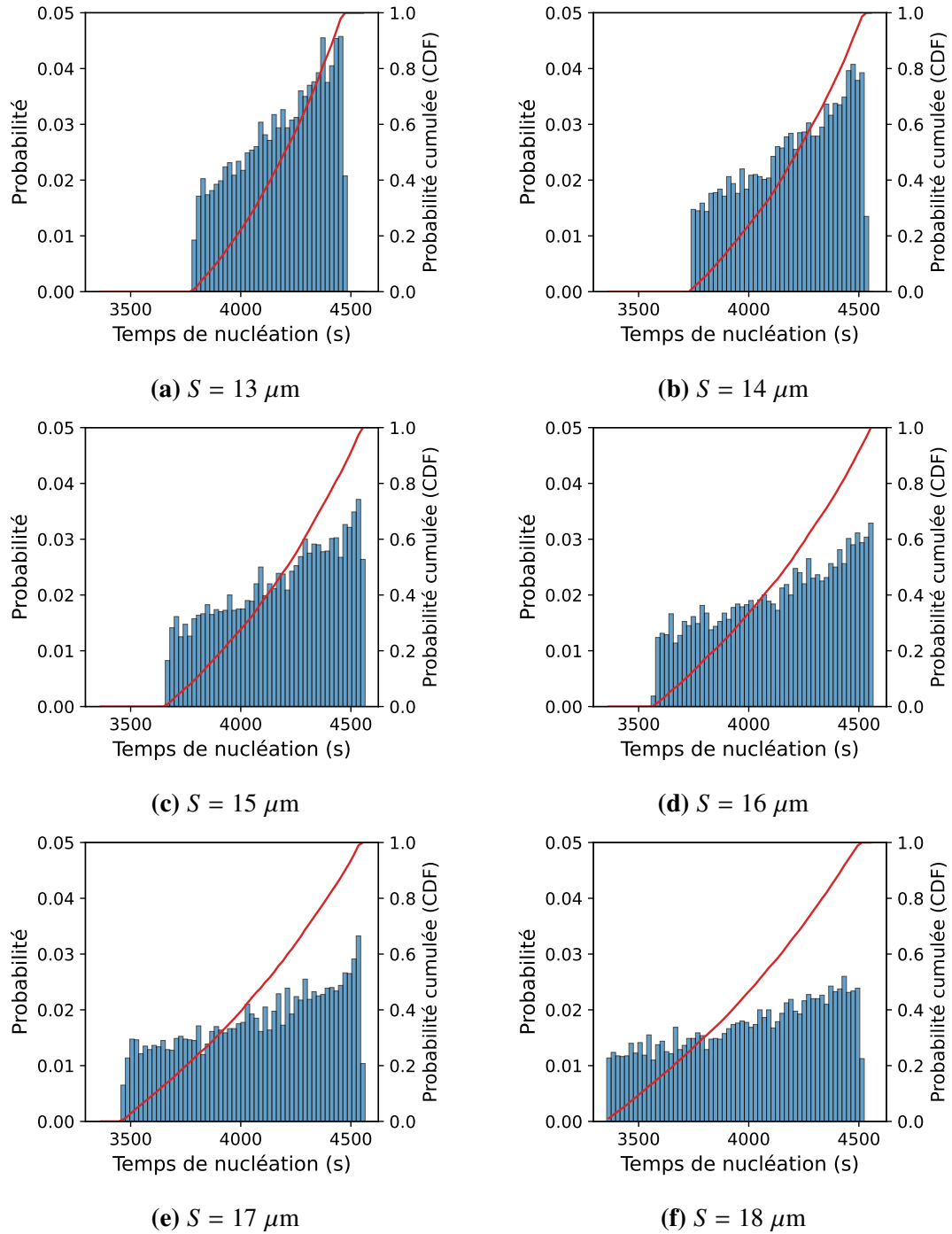
| $T$             | $D\text{ (}\mu\text{m)}$ | $H\text{ (}\mu\text{m)}$ | $S\text{ (}\mu\text{m)}$ | $t_{\text{nuc}}\text{ prédit (s)}$ |
|-----------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| $-10\text{ °C}$ | 10                       | 20                       | 16                       | 4479                               |
| $-20\text{ °C}$ | 10                       | 20                       | 15                       | 808                                |

## 4.2 VALIDATION

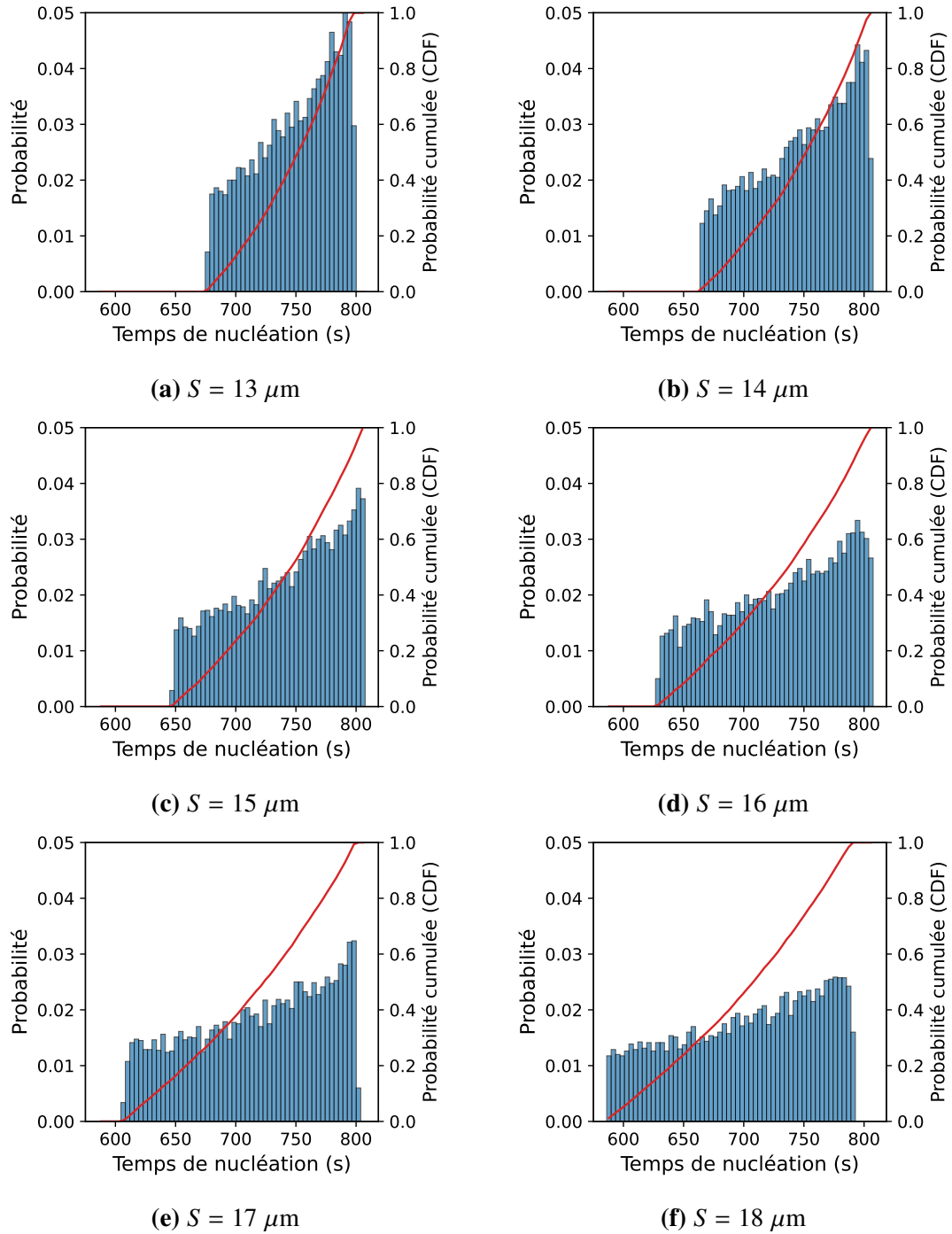
Depuis le début, tout le modèle et les résultats sont basés sur le même ensemble de données expérimentales. Maintenant, il est temps de valider la méthodologie en appliquant de nouveau l'approche avec un ancien ensemble de données qui n'est pas dans le même domaine que les données précédentes.

### 4.2.1 DONNÉES UTILISÉES

Les données utilisées pour la validation proviennent d'un article [17]. Elles sont composées de deux séquences de surfaces similaires aux précédentes, mais avec des paramètres différents. La



**Figure 4.4 : Fonctions de répartition cumulées (rouge) des temps de nucléation de la glace à  $T = -10^\circ\text{C}$ .**



**Figure 4.5 : Fonctions de répartition cumulées (rouge) des temps de nucléation de la glace à  $T = -20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .**

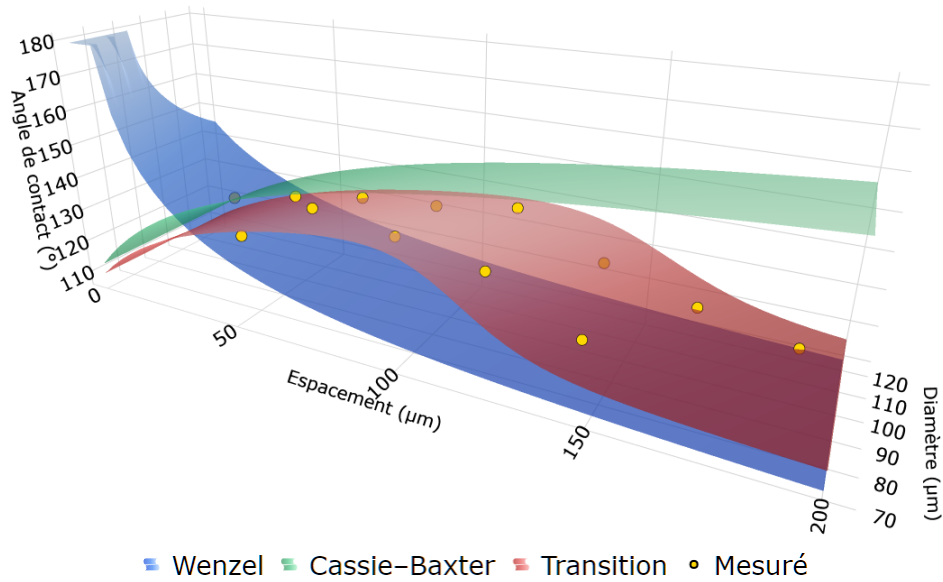
première a  $D = 80 \mu\text{m}$  avec  $H = 85 \mu\text{m}$  et  $S = 45 \mu\text{m}, 70 \mu\text{m}, 95 \mu\text{m}, 120 \mu\text{m}$  et  $145 \mu\text{m}$ . La seconde a  $D = 110 \mu\text{m}$ ,  $H = 85 \mu\text{m}$  et  $S = 15 \mu\text{m}, 40 \mu\text{m}, 65 \mu\text{m}, 90 \mu\text{m}, 115 \mu\text{m}, 140 \mu\text{m}, 165 \mu\text{m}$  et  $190 \mu\text{m}$ .

#### 4.2.2 APPROXIMATION DE L'ANGLE DE CONTACT

Pour que l'approximation de l'angle de contact soit efficace, il faut d'abord adapter l'équation (3.4) aux nouvelles données. En effet, puisque les données de validation ne présentent aucune variation de la hauteur, contrairement aux données utilisées plus tôt, où aucune variation du diamètre n'était présente, il faut donc remplacer le  $H$  par  $D$  pour que la transition soit plus efficace pour ces nouvelles données. L'équation (3.4) devient :

$$f = \frac{1}{1 + e^{-c_3(\frac{S}{D^{0.6}} - c_4)}}, \quad (4.1)$$

Ensuite, en réappliquant la même méthodologie avec l'optimisation boîte noire, les paramètres suivants sont obtenus :  $c_1 = 0,850612298291391$ ,  $c_2 = 14,04238361348403$ ,  $c_3 = 31,26153083647016$  et  $c_4 = 0,87504551822843$ . En regardant la figure 4.6 qui montre l'angle de contact en fonction de l'espacement  $S$  et du diamètre  $D$ , la surface de transition rouge suit bien la forme des points pour toutes les valeurs de l'ensemble de données. Pour cette approximation de l'angle de contact, l'erreur moyenne absolue en pourcentage est de 1,55 %, avec une médiane de 1,17 % et un  $R^2$  de 0,88. Comme le démontre la figure 4.6, ces résultats sont excellents, la fonction de transition en rouge approxime bien l'angle de contact à partir des angles calculés de Wenzel et Cassie-Baxter en bleu et vert.



**Figure 4.6 : Validation de l’angle de contact de la goutte sur des surfaces en silicone à  $T = -20\text{ °C}$ , avec des diamètres de piliers de (a)  $D = 80\text{ }\mu\text{m}$  et (b)  $D = 110\text{ }\mu\text{m}$ .**

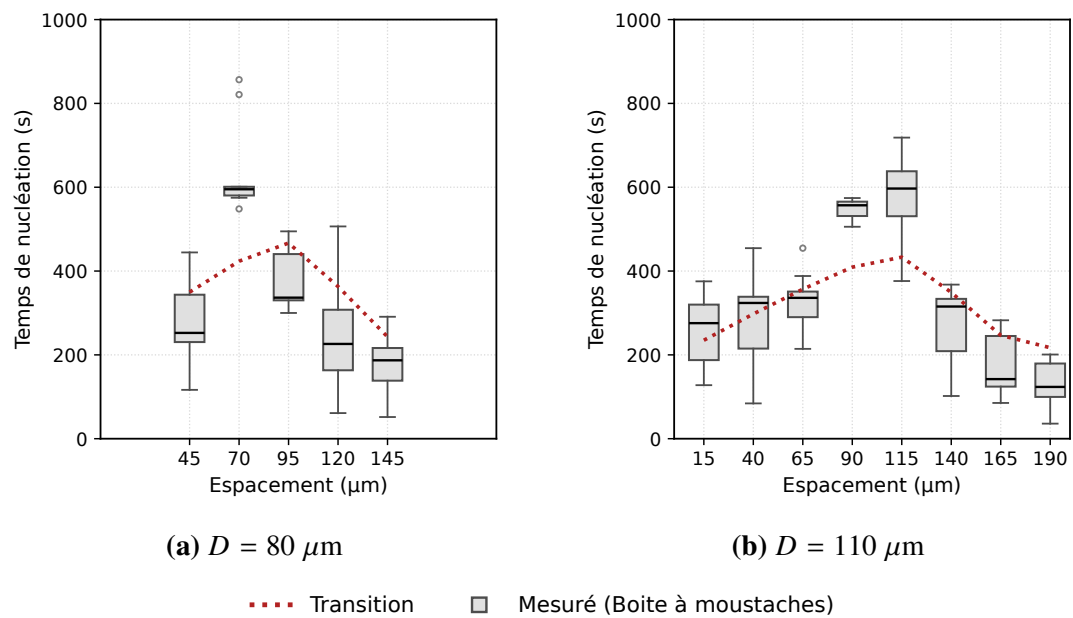
**Tableau 4.5 : Paramètres optimisés et performance pour l’approximation de l’angle de contact (validation,  $T = -20\text{ °C}$ ).**

|             | Valeur  | Commentaire                           |
|-------------|---------|---------------------------------------|
| $c_1$       | 0.8506  | Paramètres de transition (validation) |
| $c_2$       | 14.0424 |                                       |
| $c_3$       | 31.2615 |                                       |
| $c_4$       | 0.8750  |                                       |
| MAPE (%)    | 1.55    | Erreur absolue moyenne en %           |
| Médiane (%) | 1.17    | Médiane de l’erreur absolue en %      |
| $R^2$       | 0.88    | Qualité d’ajustement                  |

#### 4.2.3 APPROXIMATION DU TEMPS DE NUCLÉATION

En utilisant ce nouveau modèle et la même méthodologie, il est possible d’approximer les temps de nucléation. La figure 4.7 montre que, de façon générale, le modèle basé sur l’angle de contact issu de la fonction de transition approxime bien les données expérimentales représentées

par les boîtes à moustaches (plusieurs mesures par surface), sauf pour  $S = 70 \mu\text{m}$  dans la sous-figure 4.7a et  $S = 90 \mu\text{m}$  dans la sous-figure 4.7b. Ces écarts peuvent s'expliquer par le caractère stochastique de la nucléation et la difficulté à prédire précisément ce phénomène. La MAPE est de 29,97 %, la médiane est de 28,35 % et le coefficient de détermination est de  $R^2 = 0,55$ .



**Figure 4.7 : Validation des approximations du temps de nucléation de la glace pour des surfaces en caoutchouc de silicone à  $T = -20^\circ\text{C}$ , avec des diamètres de piliers de (a)  $D = 80 \mu\text{m}$  et (b)  $D = 110 \mu\text{m}$ .**

**Tableau 4.6 : Performance de l'approximation du temps de nucléation (validation,  $T = -20^\circ\text{C}$ ).**

| Métrique    | Valeur |
|-------------|--------|
| MAPE (%)    | 29,97  |
| Médiane (%) | 28,35  |
| $R^2$       | 0,55   |

### 4.3 DISCUSSION

Pour l'angle de contact, l'approximation du modèle a obtenu une MAPE de 2,07 % avec une médiane de 1,07 % et un coefficient  $R^2$  de 0,92. Pour le temps de nucléation, une MAPE de 27,3 % avec une médiane de 16,2 % et un coefficient  $R^2$  de 0,75 sont les métriques des résultats. Pour la validation de la méthodologie, l'angle de contact a une MAPE et une médiane de 1,55% et 1,17 % et un coefficient  $R^2$  de 0,88. Alors que pour le temps de nucléation, une MAPE, une médiane et un  $R^2$  de 29,97 %, 28,35 % et 0,55 sont obtenus.

La méthodologie consiste à utiliser une fonction de transition entre les deux états où il est possible de calculer l'angle de contact, soit l'état de Wenzel et celui de Cassie-Baxter. À l'aide de l'optimisation boîte noire, quatre paramètres furent calculés afin d'améliorer la transition entre les deux états. Par la suite, l'angle  $\theta_{IW}$  fut calculé avec l'optimisation boîte noire pour les températures de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  dans le but de pouvoir approximer le temps de nucléation.

Pour les angles de contact, les résultats sont excellents autant pour les deux jeux de données, avec des MAPE de 2,07 % et 1,55 % et des coefficients de détermination de 0,92 et 0,88. Ces résultats démontrent que la méthodologie s'avère pertinente pour approximer l'angle d'une goutte sur ces surfaces. Ensuite, pour l'approximation du temps de nucléation, les résultats sont moins corrects que pour ceux des angles de contact, avec des MAPE de 27,3 % et 29,97 % et des coefficients de détermination de 0,75 et 0,55. La nucléation est un phénomène stochastique très complexe et difficile à prévoir. Donc, même si ces métriques sont moins bonnes, elles restent tout de même bonnes pour un phénomène comme la nucléation.

Compte tenu des très bons résultats pour l'approximation de l'angle de contact et les résultats acceptables pour les temps de nucléation, il est possible d'optimiser le modèle avec

l'optimisation boîte noire pour trouver la surface optimale parmi le domaine des données pour  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En effectuant cela, une surface ayant un diamètre de  $10\text{ }\mu\text{m}$ , une hauteur de  $20\text{ }\mu\text{m}$  et un espacement de  $16\text{ }\mu\text{m}$  obtient un temps de  $4479\text{ s}$  pour  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  et une surface presque identique pour  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , où le seul changement est que l'espacement passe de  $16\text{ }\mu\text{m}$  à  $15\text{ }\mu\text{m}$  pour un temps de nucléation de  $808\text{ s}$ .

## CHAPITRE V

### CONCLUSION

Le givrage, ou nucléation hétérogène, est un enjeu important, et cela risque de s'aggraver dans le futur avec les changements climatiques. Cela motive le développement de matériaux antigivres permettant de retarder la formation de la glace. Des surfaces à micropiliers en silicone permettent de réduire la surface de contact, ce qui augmente le temps de nucléation. Il existe deux états principaux dans lesquels une goutte peut se trouver, pour lesquels il existe des formules permettant de prédire le temps de nucléation. Le premier état est celui de Wenzel, où la goutte occupe tout l'espace, ce qui augmente la surface de contact et diminue le temps de nucléation. Ensuite, dans l'état de Cassie–Baxter, la goutte se maintient au-dessus des piliers, ce qui minimise la surface de contact. Cet état est optimal pour retarder la nucléation, mais en pratique, il est presque impossible de l'obtenir : la goutte se retrouve généralement entre les deux états.

Le premier objectif de ce mémoire était d'approximer l'angle de contact d'une goutte sur une surface rugueuse en fonction des paramètres de celle-ci et de la température. Pour cela, il a été nécessaire de calculer les constantes  $c_1$  à  $c_4$  des équations (3.1) et (3.4) à l'aide de l'optimisation boîte noire. Celles-ci sont égales à  $c_1 = 0,58300675119152$ ,  $c_2 = 5,65445621119218$ ,  $c_3 = 2,58164406154465$  et  $c_4 = 0,90242543026997$ . Avec ces paramètres, il est possible

d'approximer l'angle de contact avec une MAPE de 2,09 %, une médiane de 1,07 % et un coefficient de détermination  $R^2 = 0,92$ . Cela confirme que la méthodologie décrit correctement l'angle de contact dans le domaine étudié.

Par la suite, le second objectif était d'approximer le temps de nucléation en fonction de la surface et de la température. Afin d'approximer le temps de nucléation, il était nécessaire de calculer l'angle  $\theta_{IW}$  à  $-10\text{ °C}$  et à  $-20\text{ °C}$ . À l'aide de l'optimisation boîte noire, les valeurs suivantes ont été obtenues : pour  $-10\text{ °C}$ ,  $\theta_{IW_p} = 49,6918425404838^\circ$  et, pour  $-20\text{ °C}$ ,  $\theta_{IW_p} = 83,38854995304851^\circ$ . Avec ces angles, une MAPE de 27,3 %, une médiane de 16,2 % et un coefficient de détermination  $R^2 = 0,75$  sont obtenus. Cela confirme que le modèle approxime correctement le temps de nucléation en fonction de la surface et de la température.

Finalement, le dernier objectif était de trouver la surface optimale dans le domaine des données pour  $-10\text{ °C}$  et  $-20\text{ °C}$ . En optimisant le modèle obtenu précédemment avec l'optimisation boîte noire, il est obtenu que, pour  $T = -10\text{ °C}$ , la surface optimale prédite correspond à des piliers de diamètre  $D = 10\text{ }\mu\text{m}$ , de hauteur  $H = 20\text{ }\mu\text{m}$  et d'espacement  $S = 16\text{ }\mu\text{m}$ , ce qui donne un temps de nucléation approximé de  $t_{\text{nuc}} = 4479\text{ s}$ . Pour  $T = -20\text{ °C}$ , la surface optimale prédite est obtenue pour  $D = 10\text{ }\mu\text{m}$ ,  $H = 20\text{ }\mu\text{m}$  et  $S = 15\text{ }\mu\text{m}$ , avec un temps de nucléation approximé de  $t_{\text{nuc}} = 808\text{ s}$ .

La limitation de ce travail est que l'approximation produite doit être dans le domaine des données expérimentales utilisées lors du calcul des constantes, ou près de celui-ci. En effet, vu qu'il s'agit d'une approximation, lorsque le domaine des données est dépassé, une extrapolation est réalisée et les résultats ont tendance à se dégrader dans de tels cas.

Des travaux futurs intéressants en lien avec ce projet seraient de collecter un grand nombre de données sur un très vaste domaine afin de valider la méthodologie et de créer un modèle

plus général, capable d'identifier de meilleures surfaces. Ensuite, il pourrait être intéressant de chercher de meilleures fonctions de transition. Étant donné que l'état réel se trouve entre ceux de Wenzel et de Cassie–Baxter, une fonction de transition mieux adaptée pourrait améliorer les résultats. Il pourrait également être pertinent de proposer une expression du coefficient de transition incluant l'espacement, la hauteur et le diamètre, plutôt que seulement deux des trois. Enfin, l'utilisation de méthodes d'apprentissage automatique pour cette partie pourrait être envisagée.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. K. Andersson et L. Chapman, “The impact of climate change on winter road maintenance and traffic accidents in West Midlands, UK,” *Accident Analysis & Prevention*, vol. 43, n<sup>o</sup>. 1, p. 284–289, Jan. 2011. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001457510002587>
- [2] C. Audet et J. E. Dennis, “Mesh Adaptive Direct Search Algorithms for Constrained Optimization,” *SIAM Journal on Optimization*, vol. 17, n<sup>o</sup>. 1, p. 188–217, Jan. 2006. [En ligne]. Disponible : <https://epubs.siam.org/doi/10.1137/040603371>
- [3] C. Audet, S. Le Digabel, V. R. Montplaisir, et C. Tribes, “Algorithm 1027 : NOMAD Version 4 : Nonlinear Optimization with the MADS Algorithm,” *ACM Trans. Math. Softw.*, vol. 48, n<sup>o</sup>. 3, p. 35 :1–35 :22, Sep. 2022. [En ligne]. Disponible : <https://dl.acm.org/doi/10.1145/3544489>
- [4] D. Bureau, “La crise du verglas a 25 ans,” <https://www.banq.qc.ca/explorer/articles/la-crise-du-verglas-25-ans/>, Dec. 2022, consulté le 3 avril 2025.
- [5] A. B. D. Cassie et S. Baxter, “Wettability of porous surfaces,” *Transactions of the Faraday Society*, vol. 40, n<sup>o</sup>. 0, p. 546–551, Jan. 1944. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1944/tf/tf9444000546>
- [6] B. Chen, Y. Yang, et J. Liu, “Performance optimization of aircraft deicing equipment based on genetic algorithm,” *Science Progress*, vol. 103, n<sup>o</sup>. 1, p. 0036850419877735, Jan. 2020, publisher : SAGE Publications Ltd. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1177/0036850419877735>
- [7] P. Eberle, M. K. Tiwari, T. Maitra, et D. Poulikakos, “Rational nanostructuring of surfaces for extraordinary icephobicity,” *Nanoscale*, vol. 6, n<sup>o</sup>. 9, p. 4874–4881, 2014.
- [8] P. M. Forster, C. Smith, T. Walsh et al., “Indicators of global climate change 2024 : annual update of key indicators of the state of the climate system and human influence,” *Earth System Science Data*, vol. 17, p. 2641–2680, 2025.

- [9] D. B. Gardner et H. Wang, “Critical review of modeling, measurement, and prediction of ice nucleation on surfaces,” *International Journal of Refrigeration*, vol. 163, p. 32–44, 2024.
- [10] L. Grbčić, L. Kranjčević, et S. Družeta, “Machine Learning and Simulation-Optimization Coupling for Water Distribution Network Contamination Source Detection,” *Sensors*, vol. 21, n<sup>o</sup>. 4, p. 1157, Jan. 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.mdpi.com/1424-8220/21/4/1157>
- [11] M. R. Gruber, B. Hofko, M. Hoffmann, D. Stinglmayr, T. M. Seifried, et H. Grothe, “Deicing performance of common deicing agents for winter maintenance with and without corrosion-inhibiting substances,” *Cold Regions Science and Technology*, vol. 208, p. 103795, Apr. 2023. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165232X23000253>
- [12] L. He, J. Luo, et X. Zhou, “A Novel Deep Learning Model for Transmission Line Icing Thickness Prediction.” *IEEE*, 2021, p. 733–738.
- [13] C. Hoose et O. Möhler, “Heterogeneous ice nucleation on atmospheric aerosols : a review of results from laboratory experiments,” *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 12, n<sup>o</sup>. 20, p. 9817–9854, Oct. 2012. [En ligne]. Disponible : <https://acp.copernicus.org/articles/12/9817/2012/>
- [14] W. Huang, K. Sun, J. Qi, et J. Ning, “Optimisation of dynamic reactive power sources using mesh adaptive direct search,” *IET Generation, Transmission & Distribution*, vol. 11, n<sup>o</sup>. 15, p. 3675–3682, 2017, \_eprint : <https://ietresearch.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1049/iet-gtd.2016.1912>. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1049/iet-gtd.2016.1912>
- [15] S. Jung, M. Dorrestijn, D. Raps, A. Das, C. M. Megaridis, et D. Poulikakos, “Are superhydrophobic surfaces best for icephobicity ?” *Langmuir*, vol. 27, n<sup>o</sup>. 6, p. 3059–3066, 2011.
- [16] S. Keshavarzi, A. Entezari, K. Maghsoudi, G. Momen, et R. Jafari, “Ice nucleation on silicone rubber surfaces differing in roughness parameters and wettability : Experimental investigation and machine learning-based predictions,” *Cold Regions Science and Technology*, vol. 203, p. 103659, Nov. 2022. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165232X22001781>
- [17] S. Keshavarzi, B. Bouazara, G. Momen, et R. Jafari, “Hydrophobicity and icephobicity of micropillared silicone rubber surfaces fabricated by compression molding,” *Results in Surfaces and Interfaces*, vol. 12, p. 100132, 2023.
- [18] S. Keshavarzi, G. Momen, P. Eberle, A. Azimi Yancheshme, N. J. Alvarez, et R. Jafari, “Exploiting intermediate wetting on superhydrophobic surfaces for efficient

- icing prevention,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 670, p. 550–562, Sep. 2024. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979724010488>
- [19] T. Koop, B. Luo, A. Tsias, et T. Peter, “Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solutions,” *Nature*, vol. 406, n°. 6796, p. 611–614, Aug. 2000. [En ligne]. Disponible : <https://www.nature.com/articles/35020537>
- [20] M. Kreutz et al, “Convolutional neural network with dual inputs for time series ice prediction on rotor blades of wind turbines,” *Procedia CIRP*, vol. 104, 2021.
- [21] Y. Li, J. Liu, J. Dong, Y. Du, J. Han, et Y. Niu, “Theoretical Analysis of Contact Angle and Contact Angle Hysteresis of Wenzel Drops on Superhydrophobic Surfaces,” *Nanomaterials*, vol. 14, n°. 23, p. 1978, Jan. 2024. [En ligne]. Disponible : <https://www.mdpi.com/2079-4991/14/23/1978>
- [22] K. Maghsoudi, E. Vazirinasab, G. Momen, et R. Jafari, “Advances in the fabrication of superhydrophobic polymeric surfaces by polymer molding processes,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 59, n°. 20, p. 9343–9363, 2020.
- [23] V. Maisonneuve, “Il y a 20 ans, une mer de glace tombait sur le québec,” <https://ici.radio-canada.ca/nouvelle/1076279/crise-verglas-montreal-quebec-vingt-ans-electricite-froid-hydro-crise-catastrophe-naturelle>, Jan. 2018, iCI Radio-Canada, consulté le 3 avril 2025.
- [24] S. Marinier, J. M. Thériault, et K. Ikeda, “Changes in freezing rain occurrence over eastern canada using convection-permitting climate simulations,” *Climate Dynamics*, 2022.
- [25] Matplotlib Development Team, *Matplotlib Documentation*, 2026, consulté le 2026-01-28. [En ligne]. Disponible : <https://matplotlib.org/stable/>
- [26] Z. Nedělková, P. Lindroth, M. Patriksson, et A.-B. Strömberg, “Efficient solution of many instances of a simulation-based optimization problem utilizing a partition of the decision space,” *Annals of Operations Research*, vol. 265, n°. 1, p. 93–118, Jun. 2018. [En ligne]. Disponible : <http://link.springer.com/10.1007/s10479-017-2721-y>
- [27] NumPy Developers, *NumPy Documentation*, 2026, consulté le 2026-01-28. [En ligne]. Disponible : <https://numpy.org/doc/>
- [28] V. Okulov, I. Kabardin, D. Mukhin, K. Stepanov, et N. Okulova, “Physical De-Icing Techniques for Wind Turbine Blades,” *Energies*, vol. 14, n°. 20, p. 6750, Jan. 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.mdpi.com/1996-1073/14/20/6750>

- [29] P. S. Oliveto, T. Paixão, J. Pérez Heredia, D. Sudholt, et B. Trubenová, “How to Escape Local Optima in Black Box Optimisation : When Non-elitism Outperforms Elitism,” *Algorithmica*, vol. 80, n<sup>o</sup>. 5, p. 1604–1633, May 2018, company : Springer Distributor : Springer Institution : Springer Label : Springer Number : 5. [En ligne]. Disponible : <https://link.springer.com/article/10.1007/s00453-017-0369-2>
- [30] Plotly Technologies Inc., *Plotly Python Documentation*, 2026, consulté le 2026-01-28. [En ligne]. Disponible : <https://plotly.com/python/>
- [31] Project Jupyter, *Jupyter Notebook Documentation*, 2026, consulté le 2026-01-28. [En ligne]. Disponible : <https://jupyter-notebook.readthedocs.io/>
- [32] Python Software Foundation, *The Python Language Reference*, 2026, version 3.10, consulté le 2026-01-28. [En ligne]. Disponible : <https://docs.python.org/3.10/reference/>
- [33] C. Rohrs, A. Azimi, et P. He, “Wetting on Micropatterned Surfaces : Partial Penetration in the Cassie State and Wenzel Deviation Theoretically Explained,” *Langmuir*, vol. 35, n<sup>o</sup>. 47, p. 15 421–15 430, Nov. 2019. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.9b03002>
- [34] L. Shangguan, Y. Yin, Q. Zhang, Q. Liu, W. Xie, et Z. Dong, “Icing Time Prediction Model of Pavement Based on an Improved SVR Model with Response Surface Approach,” *Applied Sciences*, vol. 12, n<sup>o</sup>. 16, p. 8109, 2022.
- [35] R. S. Smith et B. D. Kay, “The existence of supercooled liquid water at 150 ? k,” *Nature*, vol. 398, n<sup>o</sup>. 6730, p. 788–791, 1999.
- [36] S. Strijhak, D. Ryazanov, K. Koshelev, et A. Ivanov, “Neural Network Prediction for Ice Shapes on Airfoils Using iceFoam Simulations,” *Aerospace*, vol. 9, n<sup>o</sup>. 2, p. 96, 2022.
- [37] The pandas development team, *pandas Documentation*, 2026, consulté le 2026-01-28. [En ligne]. Disponible : <https://pandas.pydata.org/docs/>
- [38] D. Turnbull et J. C. Fisher, “Rate of nucleation in condensed systems,” *Journal of chemical Physics*, vol. 17, n<sup>o</sup>. 1, p. 71–73, 1949.
- [39] Q. Wang, J. J. Dumond, J. Teo, et H. Y. Low, “Superhydrophobic Polymer Topography Design Assisted by Machine Learning Algorithms,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 13, n<sup>o</sup>. 25, p. 30 155–30 164, Jun. 2021. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acsami.1c04473>
- [40] R. N. Wenzel, “RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER,” *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 28, n<sup>o</sup>. 8, p. 988–994, Aug. 1936. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>

- [41] Y. Wu, L. Dong, X. Shu, Y. Yang, P. Feng, et Q. Ran, “Recent advancements in photothermal anti-icing/deicing materials,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 469, p. 143924, Aug. 2023. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894723026554>
- [42] X. Xu, “Modified Wenzel and Cassie Equations for Wetting on Rough Surfaces,” *SIAM Journal on Applied Mathematics*, vol. 76, n<sup>o</sup>. 6, p. 2353–2374, Jan. 2016. [En ligne]. Disponible : <http://epubs.siam.org/doi/10.1137/15M1038451>
- [43] Q. Ye, “Building resilient power grids from integrated risk governance perspective : A lesson learned from china’s 2008 Ice-Snow Storm disaster,” *The European Physical Journal Special Topics*, vol. 223, n<sup>o</sup>. 12, p. 2439–2449, Oct. 2014. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1140/epjst/e2014-02218-7>
- [44] D. Zhang, S. Takase, et G. Nagayama, “Measurement of effective wetting area at hydrophobic solid–liquid interface,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 591, p. 474–482, 2021.
- [45] X. Zhang, X. Liu, X. Wu, et J. Min, “Experimental investigation and statistical analysis of icing nucleation characteristics of sessile water droplets,” *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 99, p. 26–34, Dec. 2018. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0894177718307969>
- [46] Z. Zhang, J. Zhou, Y. Ren, W. Li, S. Li, N. Chai, Z. Zeng, X. Chen, Y. Yue, L. Zhou, Y. Cheng, S. Li, et X. Wang, “Passive Deicing CFRP Surfaces Enabled by Super-Hydrophobic Multi-Scale Micro-Nano Structures Fabricated via Femtosecond Laser Direct Writing,” *Nanomaterials*, vol. 12, n<sup>o</sup>. 16, p. 2782, Aug. 2022. [En ligne]. Disponible : <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9412491/>
- [47] B. Zhou, L. Gu, Y. Ding, L. Shao, Z. Wu, X. Yang, C. Li, Z. Li, X. Wang, Y. Cao, B. Zeng, M. Yu, M. Wang, S. Wang, H. Sun, A. Duan, Y. An, X. Wang, et W. Kong, “The Great 2008 Chinese Ice Storm : Its Socioeconomic–Ecological Impact and Sustainability Lessons Learned,” *Bulletin of the American Meteorological Society*, vol. 92, n<sup>o</sup>. 1, p. 47–60, Jan. 2011, publisher : American Meteorological Society Section : Bulletin of the American Meteorological Society. [En ligne]. Disponible : [https://journals.ametsoc.org/view/journals/bams/92/1/2010bams2857\\_1.xml](https://journals.ametsoc.org/view/journals/bams/92/1/2010bams2857_1.xml)
- [48] T. Zhu, Y. Yuan, L. Song, X. Wei, H. Xiang, X. Dai, X. Hua, et R. Liao, “A PDMS coating with excellent durability for large-scale deicing,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 29, p. 4526–4536, Mar. 2024. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785424004708>

## **ANNEXE : RAPPORT TECHNIQUE**

## Microstructured surface design for ice nucleation control assisted by a hybrid Classical Nucleation Theory-blackbox approach

S. Keshavarzi, O. Gagné, O. Zacharie, S. Séguin, G. Momen, H. Tremblay

G-2026-05

January 2026

---

La collection *Les Cahiers du GERAD* est constituée des travaux de recherche menés par nos membres. La plupart de ces documents de travail a été soumis à des revues avec comité de révision. Lorsqu'un document est accepté et publié, le pdf original est retiré si c'est nécessaire et un lien vers l'article publié est ajouté.

**Citation suggérée :** S. Keshavarzi, O. Gagné, O. Zacharie, S. Séguin, G. Momen, H. Tremblay (Janvier 2026). Microstructured surface design for ice nucleation control assisted by a hybrid Classical Nucleation Theory-blackbox approach, Rapport technique, Les Cahiers du GERAD G- 2026-05, GERAD, HEC Montréal, Canada.

**Avant de citer ce rapport technique**, veuillez visiter notre site Web (<https://www.gerad.ca/fr/papers/G-2026-05>) afin de mettre à jour vos données de référence, s'il a été publié dans une revue scientifique.

The series *Les Cahiers du GERAD* consists of working papers carried out by our members. Most of these pre-prints have been submitted to peer-reviewed journals. When accepted and published, if necessary, the original pdf is removed and a link to the published article is added.

**Suggested citation:** S. Keshavarzi, O. Gagné, O. Zacharie, S. Séguin, G. Momen, H. Tremblay (January 2026). Microstructured surface design for ice nucleation control assisted by a hybrid Classical Nucleation Theory-blackbox approach, Technical report, Les Cahiers du GERAD G-2026-05, GERAD, HEC Montréal, Canada.

**Before citing this technical report**, please visit our website (<https://www.gerad.ca/en/papers/G-2026-05>) to update your reference data, if it has been published in a scientific journal.

---

La publication de ces rapports de recherche est rendue possible grâce au soutien de HEC Montréal, Polytechnique Montréal, Université McGill, Université du Québec à Montréal, ainsi que du Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies.

Dépôt légal – Bibliothèque et Archives nationales du Québec, 2026  
– Bibliothèque et Archives Canada, 2026

The publication of these research reports is made possible thanks to the support of HEC Montréal, Polytechnique Montréal, McGill University, Université du Québec à Montréal, as well as the Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies.

Legal deposit – Bibliothèque et Archives nationales du Québec, 2026  
– Library and Archives Canada, 2026

---

GERAD HEC Montréal  
3000, chemin de la Côte-Sainte-Catherine  
Montréal (Québec) Canada H3T 2A7

Tél. : 514 340-6053  
Télec. : 514 340-5665  
[info@gerad.ca](mailto:info@gerad.ca)  
[www.gerad.ca](http://www.gerad.ca)

---

# Microstructured surface design for ice nucleation control assisted by a hybrid Classical Nucleation Theory-blackbox approach

Samaneh Keshavarzi <sup>a</sup>

Olivier Gagné <sup>b, c</sup>

Olivier Zacharie <sup>a, b</sup>

Sara Séguin <sup>b, c</sup>

Gelareh Momen <sup>d</sup>

Hugo Tremblay<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Department of Applied Sciences, Université du Québec à Chicoutimi, Saguenay (Qc), Canada, G7H 2B1

<sup>b</sup> GERAD, Montréal (Qc), Canada, H3T 1J4

<sup>c</sup> Department of Computer Science and Mathematics, Université du Québec à Chicoutimi, Saguenay (Qc), Canada, G7H 2B1

<sup>d</sup> École de Technologie Supérieure, Montréal (Qc), Canada, H3C 1K3

skeshavarz@etu.uqac.ca

ogagne1@etu.uqac.ca

sara.seguin@uqac.ca

gelareh.momen@etsmtl.ca

January 2026

Les Cahiers du GERAD

G-2026-05

Copyright © 2026 Keshavarzi, Gagné, Zacharie, Séguin, Momen, Tremblay

Les textes publiés dans la série des rapports de recherche *Les Cahiers du GERAD* n'engagent que la responsabilité de leurs auteurs. Les auteurs conservent leur droit d'auteur et leurs droits moraux sur leurs publications et les utilisateurs s'engagent à reconnaître et respecter les exigences légales associées à ces droits. Ainsi, les utilisateurs:

- Peuvent télécharger et imprimer une copie de toute publication du portail public aux fins d'étude ou de recherche privée;
- Ne peuvent pas distribuer le matériel ou l'utiliser pour une activité à but lucratif ou pour un gain commercial;
- Peuvent distribuer gratuitement l'URL identifiant la publication.

Si vous pensez que ce document enfreint le droit d'auteur, contactez-nous en fournissant des détails. Nous supprimerons immédiatement l'accès au travail et enquêterons sur votre demande.

The authors are exclusively responsible for the content of their research papers published in the series *Les Cahiers du GERAD*. Copyright and moral rights for the publications are retained by the authors and the users must commit themselves to recognize and abide the legal requirements associated with these rights. Thus, users:

- May download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research;
- May not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain;
- May freely distribute the URL identifying the publication.

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

**Abstract :** Designing icephobic surfaces to delay ice formation is crucial for applications like aviation safety and cryopreservation. While Classical Nucleation Theory (CNT) provides a thermodynamic foundation, real-world stochastic effects and complex wetting states make designing these surfaces difficult. The performance of icephobic surfaces is influenced by surface structure. However, finding the best designs for specific environmental conditions is still a challenge. In this work, we introduce a hybrid approach that combines experiments, CNT, and blackbox optimization to predict and optimize ice nucleation time on micropatterned surfaces. Cylindrical SU-8 micropillar arrays with different heights and spacings were created, and the apparent contact angles and freezing delay times were measured at  $-10^{\circ}\text{C}$  and  $-20^{\circ}\text{C}$ . An analytical model was developed to describe the wetting states between the Wenzel and Cassie Baxter regimes, optimizing its parameters using the Mesh Adaptive Direct Search (MADS) algorithm. This approach allows us to estimate contact angles and ice nucleation times for any surface geometry within the studied design space. The predicted contact angles matched experimental results with a mean absolute percentage error (MAPE) of 2.09% ( $R^2 = 0.92$ ) and the approximate nucleation times showed a MAPE of 27.3% ( $R^2 = 0.75$ ). Our method also identified the best micropillar geometries that maximize freezing delay and was validated with an independent dataset, showing strong predictive ability. This work emphasizes the benefit of combining physics-based models with data-driven optimization for rapid design of icephobic surfaces.

**Keywords:** Water contact angle; ice nucleation time; surface design; Classical Nucleation Theory; blackbox optimization

---

**Acknowledgements:** This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) with an NSERC Discovery Grant — RGPIN-2018-06331.

# 1 Introduction

The onset of the liquid-to-solid phase transition in supercooled water is ice nucleation that is a critical phenomenon in many natural and engineered systems [1, 2]. The control of ice nucleation on surfaces is a critical challenge in areas like aviation safety, renewable energy, cryopreservation and outdoor infrastructure [3, 4]. Ice formation can reduce efficiency and functionality and may also pose significant safety and economic risks [5]. Although Classical Nucleation Theory (CNT) has well represented the basic thermodynamic principles of ice nucleation [6–9], real-world systems often differ from ideal assumptions. This is due to impurities, complex surface interactions, environmental fluctuations, and stochastic effects [3, 10–12].

Micro- and nano-engineered surfaces have recently been used as a passive method to control ice formation. Microstructured surfaces, especially those with periodic designs like micropillars, can change how droplets interact with surfaces by altering wetting behavior, contact line dynamics, and heat transfer [13–18]. Depending on the surface geometry and chemistry, droplets may rest on surface features in a Cassie-Baxter state [19], completely wet the surface in a Wenzel state [20], or fall in the intermediate state [21–23]. Each of these states affects the contact area between solid and liquid, heat transfer, and the energy barrier for nucleation.

While microstructured surfaces can significantly affect droplet wetting and interfacial energy, they do not remove the randomness of ice formation. Ice nucleation is inherently stochastic which means even under seemingly controlled and identical conditions, nucleation events may occur at different times. Eberle et al. [10] demonstrated the random nature of ice nucleation using Poisson statistics, where nucleation events follow a nonhomogeneous Poisson process during cooling and a homogeneous Poisson process at constant temperature. In multiple contexts like pharmaceutical freezing, identical vials can also show a wide range of nucleation times during cold-chain storage and freeze-drying [24]. Another challenge is the complexity of the design space. Surface shapes can have many adjustable factors, including pillar diameter, height, spacing, aspect ratio, and surface chemistry. The properties related to droplets, as well as environmental factors like cooling rate, humidity, and temperature, all play a key role in determining nucleation outcomes. Exploring this multi-faceted space through experimentation alone is very time-consuming and resource-heavy. Additionally, accurately characterizing wetting states on these surfaces especially during dynamic freezing adds to the complexity.

To address these complex and random design challenges, data-driven methods have recently been used to speed up materials and surface design. This includes neural networks, random forests, and other supervised learning models [25–29]. However, they usually require large datasets, may be hard to interpret, and might not easily incorporate theoretical models. In contrast, blackbox optimization (*BBO*) provides a strong alternative. Algorithms like Mesh Adaptive Direct Search (MADS), implemented in NOMAD software [30], have been used in various fields such as energy systems, materials design, hydrology, aerospace, and biomedical engineering [31]. For materials design, for example, blackbox methods have enabled efficient exploration of complex composition spaces, prediction of phase stability, and identification of materials with optimized properties. This makes it especially useful for situations where evaluation is costly or hard to analyze [32]. The advantage of these types of methods is that optimization can be conducted even when there is no analytical representation of the objective function and/or the constraints. In many industrial applications, the objective value can only be computed using a computer code, since the models are complex, unknown and have no explicit mathematical formulation. Blackbox optimization requires only input-output values of the blackbox to optimize the objective function and the constraints, if there are any. One of the greatest advantages of MADS is that it is a provably convergent algorithm, compared to methods issued from the field of machine learning. This algorithm also handles continuous, integer and categorical variables, making it suitable for complex applications. MADS is better for optimization when the goal is to find optimal decisions.

In this study, we present a novel hybrid approach that combined experiments, CNT-based calculations, and blackbox optimization (CNT-BBO approach) to approximate ice nucleation time and guide surface design. We created SU-8 micropillar arrays with different geometries and measured both contact angles and nucleation times under controlled subzero conditions. We calculated theoretical nucleation times using CNT while applying an interpolation method to account for partial wetting. Blackbox optimization was then used to merge experimental and theoretical data into an optimization model that estimates contact angles and nucleation times for any surface geometry and suggests the optimum surface design to increase ice nucleation time (Figure 1). The performance of this methodology was tested on new surface designs that had not been evaluated before. The close match between the approximated and experimentally measured contact angles and nucleation times confirms the reliability and usefulness of the approach. This validation shows that the methodology can effectively estimate surface behavior for geometries not included in the original dataset.

Overall, we propose an adaptive framework for microstructured surface design to approximate contact angles and ice nucleation times. By combining experimental data, CNT-based calculations, and blackbox optimization, this approach provides an efficient way to design ice-repelling surfaces.

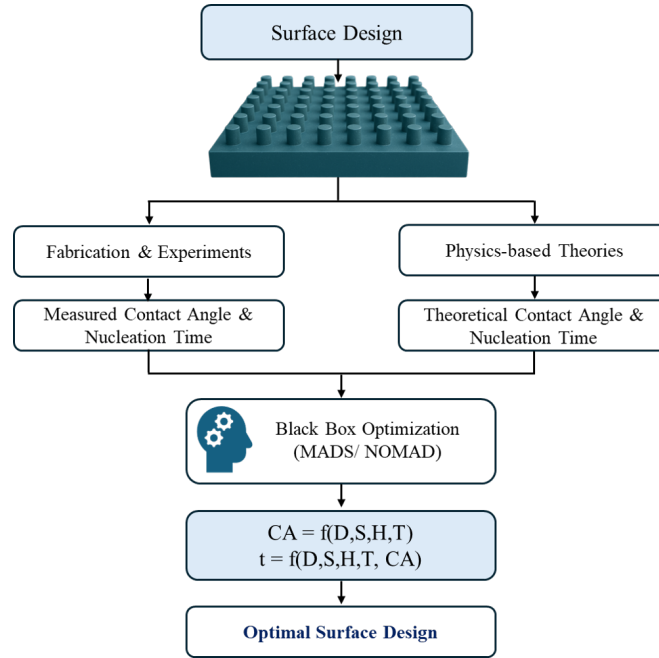


Figure 1: Overall structure of the paper. The key parameters used throughout the study are defined as follows: water contact angle (CA), ice nucleation time (t), pillar diameter (D), pillar height (H), pillar spacing (S), and temperature (T).

## 2 Methodology

### 2.1 Surface fabrication & characterization

Micropatterned surfaces were created on silicon wafers using standard photolithography techniques, as we described in our previous work [33]. Arrays of cylindrical SU-8 micropillars were produced with a diameter of 10  $\mu\text{m}$  (D) and heights (H) of 10 or 20  $\mu\text{m}$ . The pillar spacings (S) ranged from 5 to 100  $\mu\text{m}$ , resulting in 14 different surface configurations. Each 15  $\times$  15 mm sample was chemically modified with trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silane (TPFS) to improve hydrophobicity. We characterized surface morphologies using scanning electron microscopy (SEM) and 3D optical profilometry (Figure 2)

and measured contact angle (CA) using a goniometer at 22 °C, −10 °C, −20 °C; and relative humidity  $30 \pm 5\%$ .

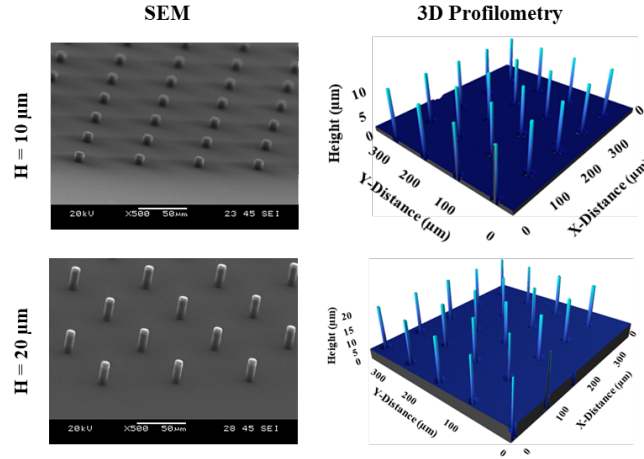


Figure 2: SEM images and 3D surface profile of silicon wafer surface with  $S = 70 \mu\text{m}$ .

For ice nucleation experiments (Figure 3), 10  $\mu\text{L}$  deionized water droplets were deposited on the micropillar surfaces inside a temperature-controlled chamber. A high-speed camera recorded the freezing process, and the delay time for ice nucleation was determined from the moment of droplet deposition to visible ice formation. Readers can refer to our original publication [33] for full experimental details. This study builds upon and expands that work to provide an approximating tool for ice nucleation time.

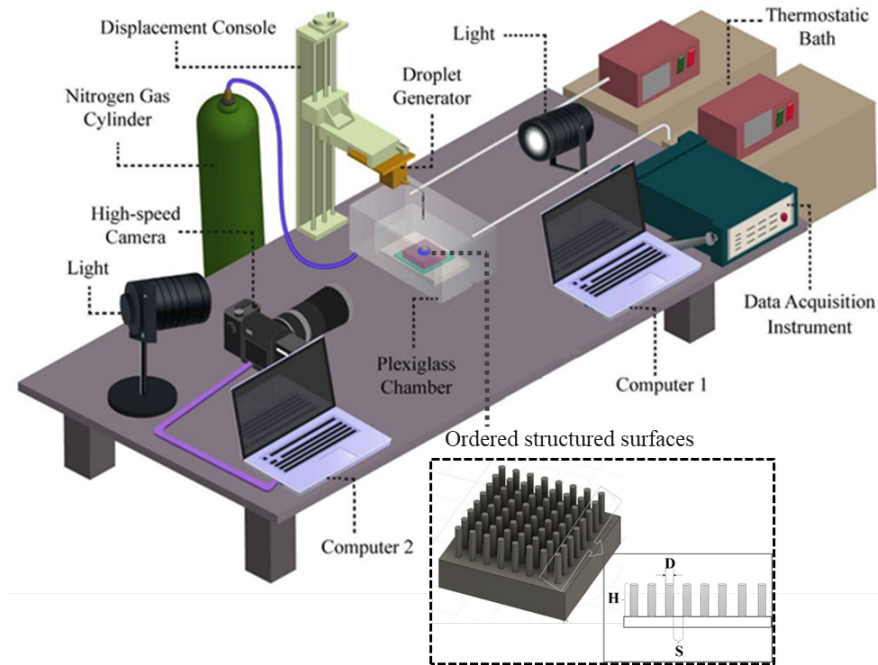


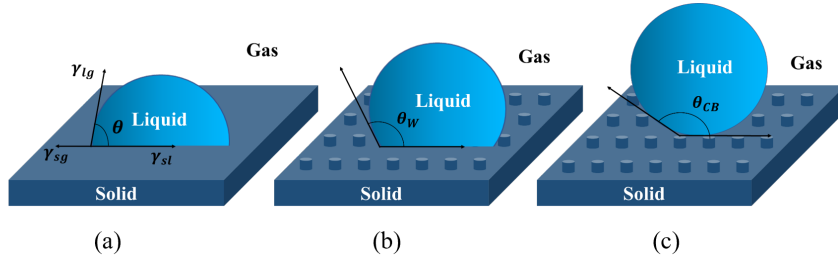
Figure 3: Schematic of the experimental setup [33].

## 2.2 Wetting models and theoretical framework

The apparent contact angle ( $\theta$ ) of a droplet is governed by the balance of interfacial tensions between the solid, liquid, and vapor phases. For a perfectly smooth surface, Young's equation applies (Figure 4) [34, 35]:

$$\cos(\theta_Y) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1)$$

where  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{LV}$  and  $\gamma_{SV}$  represent the interface tensions of the solid/liquid, liquid/vapor and solid/vapor, respectively.



**Figure 4: Typical wetting mechanisms (a) Young contact mode (b) Wenzel mode (c) Cassie-Baxter mode.**

On rough surfaces, Wenzel and Cassie–Baxter models are defined as following [36–38]:

$$\cos(\theta_W) = r \cos(\theta_Y) \quad (2)$$

$$\cos(\theta_{CB}) = \Phi(1 + \cos(\theta_Y)) - 1 \quad (3)$$

where  $r$  is the roughness ratio,  $\Phi$  is the solid fraction of the surface,  $\theta_W$ ,  $\theta_{CB}$ , and  $\theta_Y$  are the Wenzel, Cassie–Baxter and the Young contact angle, respectively.

The calculations of  $r$  and  $\Phi$  are based on the cylindrical surface geometry used in this study [39]:

$$r = \frac{(D + S)^2 + \pi DH}{(D + S)^2} \quad (4)$$

$$\Phi = \frac{\pi D^2}{4(D + S)^2} \quad (5)$$

According to the theory of intermediate wetting [21, 22], the contact angle is described as follows:

$$\cos \theta_{PW} = (\Phi + (r_w - \Phi)f) \cos \theta_Y + (1 - \Phi)(1 - f) \cos 180^\circ \quad (6)$$

For a droplet in partial wetting state, the effective solid–liquid contact area  $A$  (actual contact area considering microstructure penetration) can be approximated by [23]:

$$A = A'(\Phi + f(r_w - \Phi)) \quad (7)$$

where  $A'$  is the projected base area of the droplet on a flat surface. Given droplet volume  $V$  and contact angle  $\theta$ ,  $A'$  is calculated as [40]:

$$A' = \frac{(9\pi V^2)^{1/3} \sin^2 \theta}{((2 + \cos \theta)(\cos \theta - 1)^2)^{2/3}} \quad (8)$$

### 2.3 Ice nucleation model based on CNT

Heterogeneous nucleation rates are described by CNT as [10, 12]:

$$J(T) = K(T)A \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{Hetero}}^*(T)}{K_B T}\right) \quad (9)$$

In this equation,  $K(T)$  is a kinetic factor showing the diffusive flux of water molecules across the ice interface,  $A$  is the contact area between the droplet and the substrate,  $\Delta G_{\text{Hetero}}^*$  represents the free energy barrier for heterogeneous nucleation,  $K_B$  is the Boltzmann constant ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ), and  $T$  is the absolute temperature.

The kinetic factor  $K(T)$  is expressed as:

$$K(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-k_B T^2 E}{(T - T_R)^2} / (k_B T)\right) n \quad (10)$$

where  $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J s}$  is Planck's constant,  $n \approx 10^{19} \text{ m}^{-3}$  is the number density of water molecules at the ice interface,  $T_R = 118 \text{ K}$  and  $E = 892 \text{ K}$  are empirical parameters derived from experiments on supercooled water, valid between  $150 \text{ K}$  and  $273 \text{ K}$  [10].

The nucleation barrier  $\Delta G_{\text{Hetero}}^*$  for a spherical ice embryo is calculated as:

$$\Delta G_{\text{Hetero}}^* = \frac{16\pi\gamma_{IW}^3}{3(\Delta G_V)^2} \phi(\theta) \quad (11)$$

Here,  $\gamma_{IW}$  is the interfacial energy between ice and water,  $\Delta G_V$  is the volumetric free energy change, and  $\phi(\theta)$  is a geometric correction factor that depends on the ice–water contact angle  $\theta_{IW}$ :

$$\phi(\theta) = \frac{(1 - \cos \theta_{IW})^2 (2 + \cos \theta_{IW})}{4} \quad (12)$$

Since  $\theta_{IW}$  cannot be directly measured, it is inferred by fitting CNT-based predictions of nucleation rates to experimentally measured delay times at different temperatures.

The temperature dependence of the ice–water interfacial tension is given by [41]:

$$\gamma_{IW} = 28 + 0.25(T - 273.15) \quad (13)$$

And the volumetric free energy change for the phase transition is calculated as:

$$\Delta G_V = \frac{T_m - T}{T_m} \Delta H_V \quad (14)$$

where  $T_m = 273.15 \text{ K}$  is the melting point of ice under atmospheric pressure, and  $\Delta H_V = 278 \text{ MJ m}^{-3}$  is the enthalpy of fusion.

Then, the average nucleation time,  $t$ , is:

$$t = \frac{1}{J(T)} \quad (15)$$

### 2.4 Analytical model for contact angle in intermediate wetting states

Since wetting states are not limited to purely Wenzel or Cassie–Baxter regimes, a new equation is introduced to provide an analytical model for intermediate wetting states by interpolating between

these two contact angles. A new transition function is introduced that is very similar to a weighted-sum function; however, the weights are variable:

$$\cos(\theta_p) = f \times c_1 \times \cos(\theta_W) + (1 - f) \times c_2 \times \cos(\theta_{CB}) \quad (16)$$

where  $\theta_p$  is the calculated intermediate contact angle,  $f$  is the transition function,  $c_1$  and  $c_2$  are constants.

The transition function in Equation (16) is given by:

$$f = \frac{1}{1 + e^{-c_3(\frac{S}{H^{0.6}} - c_4)}} \quad (17)$$

where  $c_3$  and  $c_4$  are constants,  $S$  is the spacing between the pillars and  $H$  is the height of the pillars.

This transition function is based on a simoid function, which is commonly used to represent the transition phenomena. To consider the combined effects of  $S$  and  $H$ , the term  $c_3(\frac{S}{H^{0.6}} - c_4)$  was added to the exponential part of the sigmoid function. The constants  $c_1$  through  $c_4$  in Equation (16) and Equation (17) are determined using blackbox optimization described in the following Sections.

## 2.5 Parameter optimization via Blackbox

Blackbox optimization is used when the analytical representation of the objective function and/or the constraints are not available. Therefore, the problem is treated as a blackbox and derivatives are not used to conduct optimization. Rather, inputs are given to the blackbox optimization solver, and outputs are observed to refine the solution. Blackbox optimization is often used for hyperparameter tuning, as it is the case for this project. NOMAD [42] is a blackbox optimization software that is the implementation of the MADS algorithm. This algorithm does not use derivatives or gradients, but rather explores the state space using a mesh, that is shrunk or expanded, depending on the solutions at each iteration.

NOMAD proposes inputs for the blackbox, then the user provides the framework to compute the value of the blackbox for these values of input, and the solution is returned to NOMAD, that returns new values of input to be evaluated. The mesh is then refined or coarsened, and a new iteration is conducted. Usually, a budget of evaluations is given to NOMAD as a stopping criterion.

### 2.5.1 Calculation of $c_1, c_2, c_3, c_4$

Figure 5 illustrates the process when NOMAD is used to optimize values for the parameters  $c_1$  to  $c_4$ . The blackbox uses the equations defined in Section 2.2 and Section 2.3, and Equations (16)–(18) to calculate the theoretical contact angle  $\theta_p$  using the theoretical equations given input values  $c_1$  through  $c_4$ . The output of the blackbox is given by  $\text{diff\_sum}(c_1, c_2, c_3, c_4)$ . The following equation is used to calculate  $\text{diff\_sum}$ :

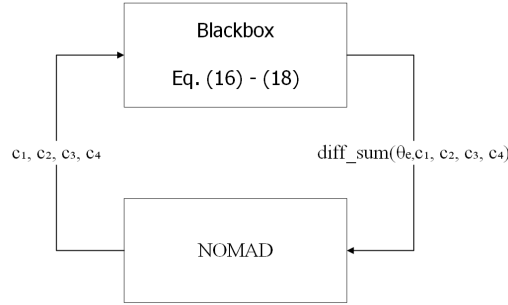
$$\text{diff\_sum} = \sum_{i \in \Omega} |\theta_e^i - \theta_p^i| \quad (18)$$

where  $\Omega$  is the set of experimental points and  $\theta_e^i$  are the experimental contact angles.

The sum of the differences between the theoretical contact angle and the experimental contact angle is minimized by the blackbox solver and the best values for  $c_1, c_2, c_3$  and  $c_4$  are obtained.

### 2.5.2 Calculation of $\theta_{IW}$

Since  $\theta_{IW}$  cannot be measured experimentally at the ice–water–substrate interface, the value of this angle is calculated for the intermediate wetting states using the theoretical equations. This value is required to calculate the theoretical nucleation times.



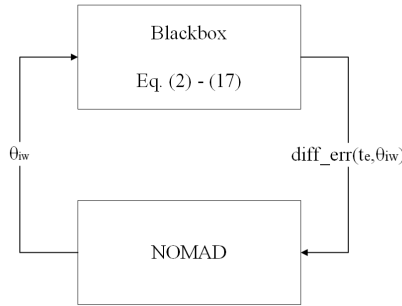
**Figure 5: Blackbox optimization procedure used to determine parameters  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ , and  $c_4$ .**

Figure 6 shows the process to calculate  $\theta_{IW}$  using blackbox optimization. NOMAD proposes a value for  $\theta_{IW}$ , then the nucleation time is calculated using Equations (2)–(17).

We need to define the equation  $\text{diff\_err}$ , which calculates the error between the theoretical nucleation time calculated with the theoretical Equations (2)–(17) and the experimental nucleation time:

$$\text{diff\_err} = \sum_{i \in \Omega} |t_e^i - t_{\theta_{IW}}| \quad (19)$$

where  $\Omega$  is the set of experimental points,  $t_e^i$  are the experimental nucleation times, and  $t_{\theta_{IW}}$  are the calculated nucleation times.



**Figure 6: Blackbox optimization procedure for calculating  $\theta_{IW}$ .**

### 2.5.3 Calculation of the optimal surface design

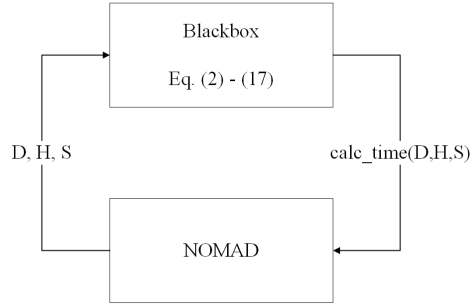
Given the experimental data, blackbox optimization is also used to calculate the optimal surface design, more precisely to find the best values of  $S$ ,  $D$  and  $H$  to maximize the nucleation time for a temperature  $T$  of either  $-10$  °C or  $-20$  °C.

Figure 7 shows the process. The blackbox takes as input values of  $D$ ,  $H$ ,  $S$  and the output is the difference between the nucleation times, calculated using theoretical Equations (2)–(17) and the experimental nucleation times. Note that the temperature  $T$  is fixed to  $-10$  °C or  $-20$  °C, and must be used accordingly in the equations.

$\text{Calc.time}$  is defined as:

$$\text{calc.time} = \sum_{i \in \Omega} |\lambda_e^i - \lambda_p^i| \quad (20)$$

where  $\Omega$  is the set of experimental points,  $\lambda_e^i$  are the experimental nucleation times,  $\lambda_p^i$  are the calculated nucleation times given the parameters  $D$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $T$ .



**Figure 7: Blackbox optimization procedure for identifying the optimal surface design.**

Once the budget of evaluations is reached, the best values for  $D$ ,  $S$  and  $H$  are found using the blackbox optimization solver NOMAD.

### 3 Results and discussion

This Section details the results obtained. First, the experimental dataset that was used is detailed. Second, the approximated values for the contact angle, the nucleation time and the optimal surface design are presented. Third, a new dataset is introduced in order to validate the proposed methodology and results are also reported.

#### 3.1 Experimental dataset

The experimental data set used in this study was obtained from measurements performed on 14 micropillar silicon wafer surfaces with fixed pillar diameter  $D = 10 \mu\text{m}$ , pillar height  $H = 10$  and  $20 \mu\text{m}$ , and pillar spacing  $S = 5, 10, 20, 30, 40, 70$ , and  $100 \mu\text{m}$ . The experiments were performed at temperatures  $T = -10^\circ\text{C}$  and  $-20^\circ\text{C}$  using  $10 \mu\text{L}$  water droplets (V). For each configuration, the apparent contact angle (CA) and ice nucleation time (t) were measured with multiple repetitions. The intrinsic contact angle ( $\theta_Y$ ) was measured on smooth, chemically identical SU-8 substrates. It was found to be  $95.9^\circ$  at  $-10^\circ\text{C}$  and  $93.3^\circ$  at  $-20^\circ\text{C}$ . These values were used as inputs for the wetting and CNT-based nucleation times.

#### 3.2 Approximation of the intermediate contact angle

In our previous work [33], all microstructured silicon wafer surfaces exhibited partial wetting states at both  $-10^\circ\text{C}$  and  $-20^\circ\text{C}$ . This indicated that neither the pure Cassie–Baxter nor Wenzel models fully explained the actual droplet–surface interaction in our surfaces. In this study, we developed a model to approximate the contact angle in these intermediate states. The theoretical expressions of Cassie–Baxter and Wenzel states were used as bounding conditions and a continuous transition function was introduced to show a smooth transition between them. The model parameters were optimized using the experimental contact angles at  $-10^\circ\text{C}$  and  $-20^\circ\text{C}$ . The approximate and experimental CA were compared in Figures 8. In these figures, the Cassie–Baxter contact angles, given spacing and height, are shown by the pink surface, the Wenzel contact angles by the green surface, and the proposed transition function by the blue surface. The experimental contact angles are shown as yellow points. It is shown that the experimental data points closely follow the fitted theoretical model (blue surface), confirming that the parameters  $c_1$  through  $c_4$ , optimized using the blackbox optimization model, accurately represent the underlying intermediate wetting state. The approximation model also successfully reproduces the observed increase in contact angle with decreasing pillar spacing and increasing height. This is expected because reduced solid–liquid contact area improves hydrophobicity.

In theory, the contact angle for partial wetting is described by the intermediate wetting model as shown in Equation (6) [20, 21]. Here, the effective solid-liquid contact ratio  $f$  determines the shift between the Wenzel and Cassie-Baxter states that depends on geometric features and the fractal characteristics of the surface, expressed as  $f = 1 - \Phi^{D-2}$  [21]. To find  $D$  experimentally, it is needed to conduct a detailed fractal analysis of high-resolution surface images using the box-counting method [43]. This process is time-consuming, sensitive to imaging conditions, and often produces uncertain results. Consequently, theoretical approximations based on this formulation may diverge from experimental observations when surface variation or partial liquid penetration takes place.

The current model addresses these limitations by using a data-driven transition function instead of explicitly calculating  $f$  and  $D$ . This function uses the combined effects of geometric parameters like  $S$ ,  $H$ , and  $D$ . The sigmoid-type transition interpolates between the Cassie-Baxter and Wenzel limits that allows for continuous approximation of the contact angle. The model obtained a mean absolute percentage error of 2.09% (MAPE), a median error of 1.07% and an  $R^2$  of 0.92. The optimized parameters are  $c_1 = 0.58300675119152$ ,  $c_2 = 5.65445621119218$ ,  $c_3 = 2.58164406154465$ , and  $c_4 = 0.90242543026997$ . This good agreement between approximated and experimental contact angles shows the capability of the proposed method in the intermediate wetting behavior on micropatterned surfaces. The ability to estimate contact angles accurately for new surface can provide a basis for measuring ice nucleation time. Since the contact angle affects the solid-liquid contact area and the heterogeneous nucleation barrier, this approximation model can be used for assessing how different designs may influence nucleation behavior.

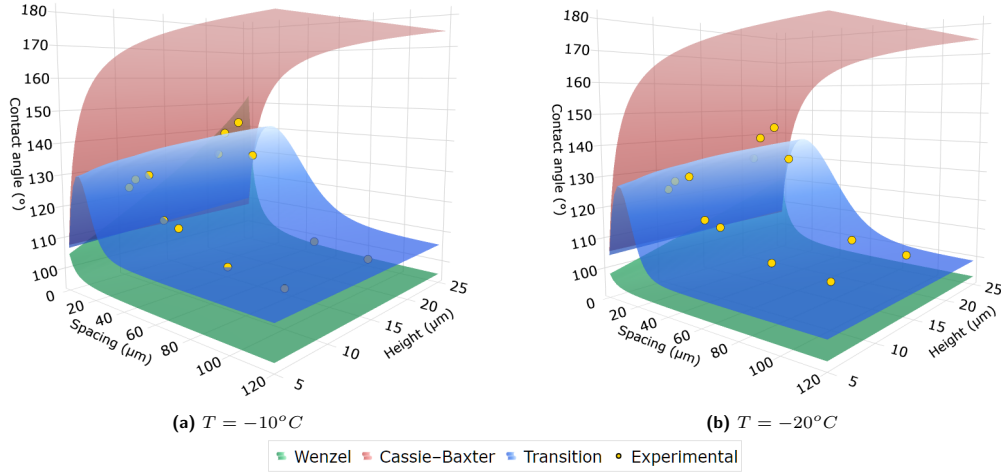
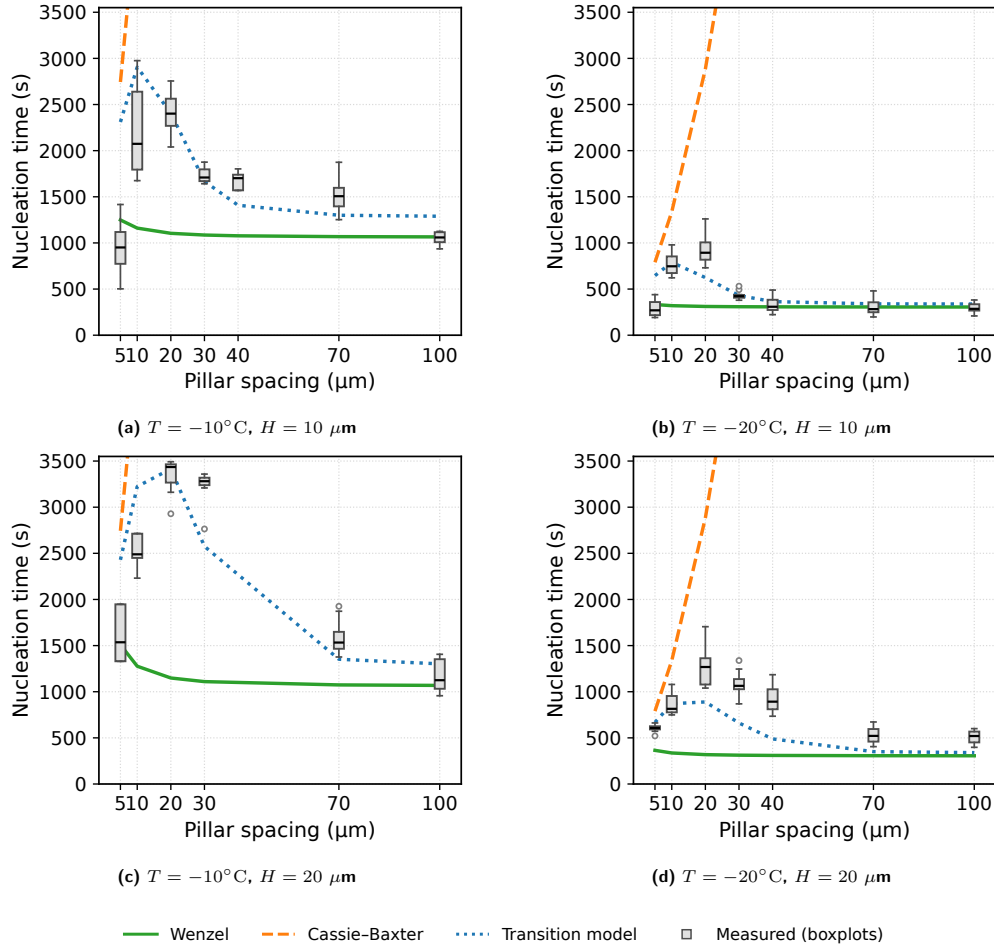


Figure 8: Water contact angle (CA) of the silicon wafer surfaces at (a)  $T = -10^\circ\text{C}$  and (b)  $T = -20^\circ\text{C}$ .

### 3.3 Approximation of the ice nucleation time

Figure 9 compares the measured freezing delay times with the approximations made by the hybrid CNT-BBO approach. The boxplots show the observed distribution of nucleation times, while the curves represent the three CNT-based predictions: (i) the Wenzel model (green solid line), (ii) the Cassie-Baxter model (orange dotted line), and (iii) the partial-wetting transition model proposed in this work (blue dotted line). The blue dotted line shows the nucleation times calculated using optimized  $\theta_{IW_p}$  by blackbox optimization. For each value of  $S$ , the boxplots show the experimental variability. The whiskers indicate the minimum and maximum values, the horizontal line inside the box represents the median, and the lower and upper parts of the box correspond to the 25% and 75% of the data, respectively.



**Figure 9:** Ice nucleation times on the micropillar silicon wafer surfaces with  $H = 10\ \mu\text{m}$  at (a)  $T = -10^\circ\text{C}$  and (b)  $T = -20^\circ\text{C}$ , and  $H = 20\ \mu\text{m}$  at (c)  $T = -10^\circ\text{C}$  and (d)  $T = -20^\circ\text{C}$ .

As illustrated, the transition-based model fits well with the experimental nucleation times across all pillar spacings, temperatures, and pillar heights. While the transition model does not perfectly follow the median of the data, it captures the overall variability and trends. The predicted trends match the observed increase in freezing delay as spacing increases from 5 to 20  $\mu\text{m}$ , followed by a decrease at larger spacings. This aligns with the wetting behavior discussed earlier. In contrast, the two classical CNT models do not capture the measured trends. The Wenzel model consistently underestimates nucleation times because it assumes full liquid penetration and maximum solid-liquid contact. The Cassie-Baxter model, on the other hand, reliably overestimates nucleation times, especially at larger spacings, due to its ideal assumption of minimal contact area. These differences are clear under all experimental conditions shown in Figures 9, where both limiting models diverge significantly from the observed distributions.

A quantitative error analysis further highlights the strength of the transition-based model. Using the predicted intermediate contact angle, the framework achieved a mean absolute percentage error (MAPE) of 27.3%, a median absolute percentage error of 16.2%, and an overall coefficient of determination of  $R^2 = 0.75$  across all geometries and temperatures. The predicted  $\theta_{IW_p}$  were  $49.6918425404838^\circ$  for  $-10^\circ\text{C}$  and  $83.38854995304851^\circ$  for  $-20^\circ\text{C}$ . Notably, using experimentally measured contact

angle values instead of predicted ones led to slightly worse performance (MAPE = 28.7%, median = 19.8%,  $R^2 = 0.70$ ). This indicates that the contact-angle approximation model improves the accuracy of the nucleation-time estimation.

Overall, the results show that the hybrid CNT- BBO framework provides reliable, strong, and physically consistent approximations of ice nucleation time across a wide range of micropillar geometries. By combining heterogeneous nucleation theory with data-driven optimization, the approach effectively captures both the geometric dependence of wetting states and the thermodynamics involved in ice formation. This validated predictive ability supports the reliable design of microstructured surfaces aimed at maximizing freezing delay.

### 3.4 Optimal surface design

While using the blackbox optimisation on our model at  $-10^\circ\text{C}$  and  $-20^\circ\text{C}$ , we obtain that the optimal surface design for the domain of our data at  $-10^\circ\text{C}$  is a diameter  $D$  of  $10\ \mu\text{m}$ , a height  $H$  of  $20\ \mu\text{m}$  and a spacing  $S$  of  $16\ \mu\text{m}$ , which gives a nucleation time of 4,479 s. At a temperature of  $-20^\circ\text{C}$ , the optimal surface design is very similar with only the spacing changing from  $16\ \mu\text{m}$  to  $15\ \mu\text{m}$  which gives a nucleation time of 808 s.

Based on these results, synthetic data was generated using the theoretical equations and the methodology used in the paper, more precisely calculation of the transition function and then the nucleation time. The following domain of the data was used to generate new data:  $D = 10$ ,  $H \in [10, 20]$  and  $S \in [5, 100]$ , which actually relects the range of the experimental data.

Results are reported with cumulative probability functions for fixed temperatures of  $T = -10^\circ\text{C}$  and  $T = -20^\circ\text{C}$  as shown in Figures 10 and 11, respectively. Bars show the probability of nucleation times within each bin with the left y-axis, and the red curve shows the cumulative probability distribution (CDF), with the right y-axis. For example, in Figure 11a, there is a 0.005 probability that the nucleation time is roughly between 675 s to 677 s and a probability of 1 that the nucleation time is below 800 s.

Only  $S$  between  $13\ \mu\text{m}$  to  $18\ \mu\text{m}$  are shown since these values are close to the optimal surface design of  $16\ \mu\text{m}$ . These figures illustrate the cumulative distribution function of the nucleation time, highlighting the probability that it remains below a given threshold. For instance, Figure 10d shows that there is a 0.45 probability that the nucleation time is less than 4,000 s.

### 3.5 Model validation

To further assess the methodology proposed in this work, a dataset from a previously published study was used for validation [44]. The dataset includes ice nucleation time and contact angle of silicone rubber surfaces patterned with cylindrical pillar arrays, obtained at  $T = -20^\circ\text{C}$ . The investigated samples were made of two series of micropillar geometries. In the first series, the pillars had  $D = 80 \pm 5\ \mu\text{m}$  with  $H = 85 \pm 5\ \mu\text{m}$  and  $S = 45, 70, 95, 120, \text{ and } 145\ \mu\text{m}$ . In the second series, the pillar diameter was increased to  $D = 110 \pm 5\ \mu\text{m}$ , while the pillar height remained constant at  $H = 85 \pm 5\ \mu\text{m}$ ; the corresponding spacing were  $S = 15, 40, 65, 90, 115, 140, 165, \text{ and } 190\ \mu\text{m}$ .

Because the experimental data showed no variation in  $D$  and this new validation dataset had a constant  $H$ , Equation (17) was modified as follow:

$$f = \frac{1}{1 + e^{-c_3(\frac{S}{D^{0.6}} - c_4)}}, \quad (21)$$

This modification ensures that the transition function captures the characteristics of the new dataset. The methodology remains consistent with Section 2.5: first, the parameters  $c_1$  through  $c_4$  in Equation (16) and Equation (21) were optimized using the blackbox optimization solver, and

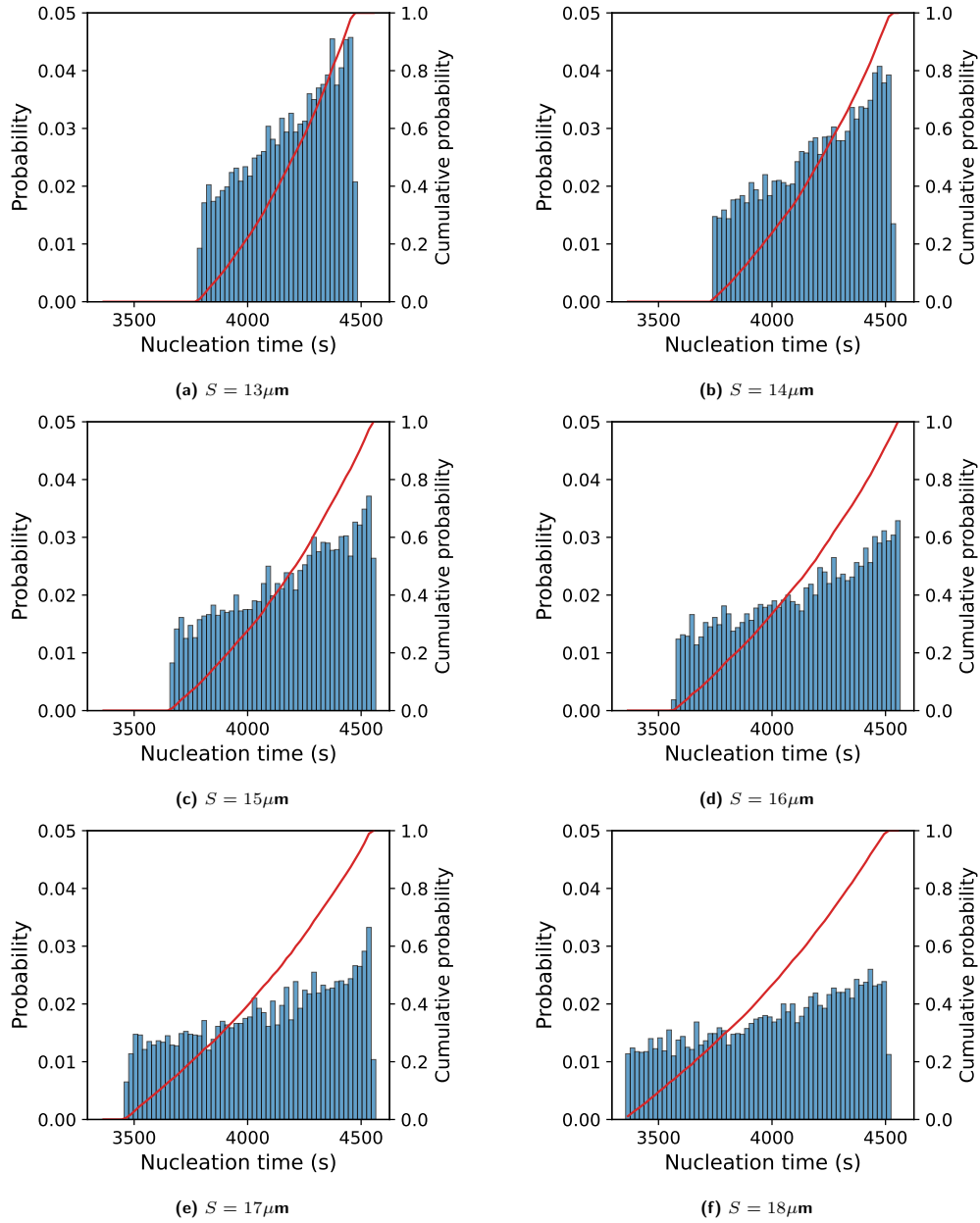


Figure 10: Cumulative distribution functions of ice nucleation times at  $T = -10^\circ\text{C}$ .

then  $\theta_{IW_p}$  was optimized to approximate the nucleation times. The resulting optimal values were found to be  $c_1 = 0.850612298291391$ ,  $c_2 = 14.04238361348403$ ,  $c_3 = 31.26153083647016$ , and  $c_4 = 0.87504551822843$ .

Figure 12 presents the results: the red surface shows the Cassie-Baxter contact angles, for different values of spacing and diameter and a fixed temperature  $T = -20^\circ\text{C}$ , the green surface shows the Wenzel contact angles, and the blue surface corresponds to the transition function for intermediate wetting states. The yellow dots indicate the validation dataset point. The close proximity of the transition surface to these data points confirms an accurate estimation of the contact angles, and

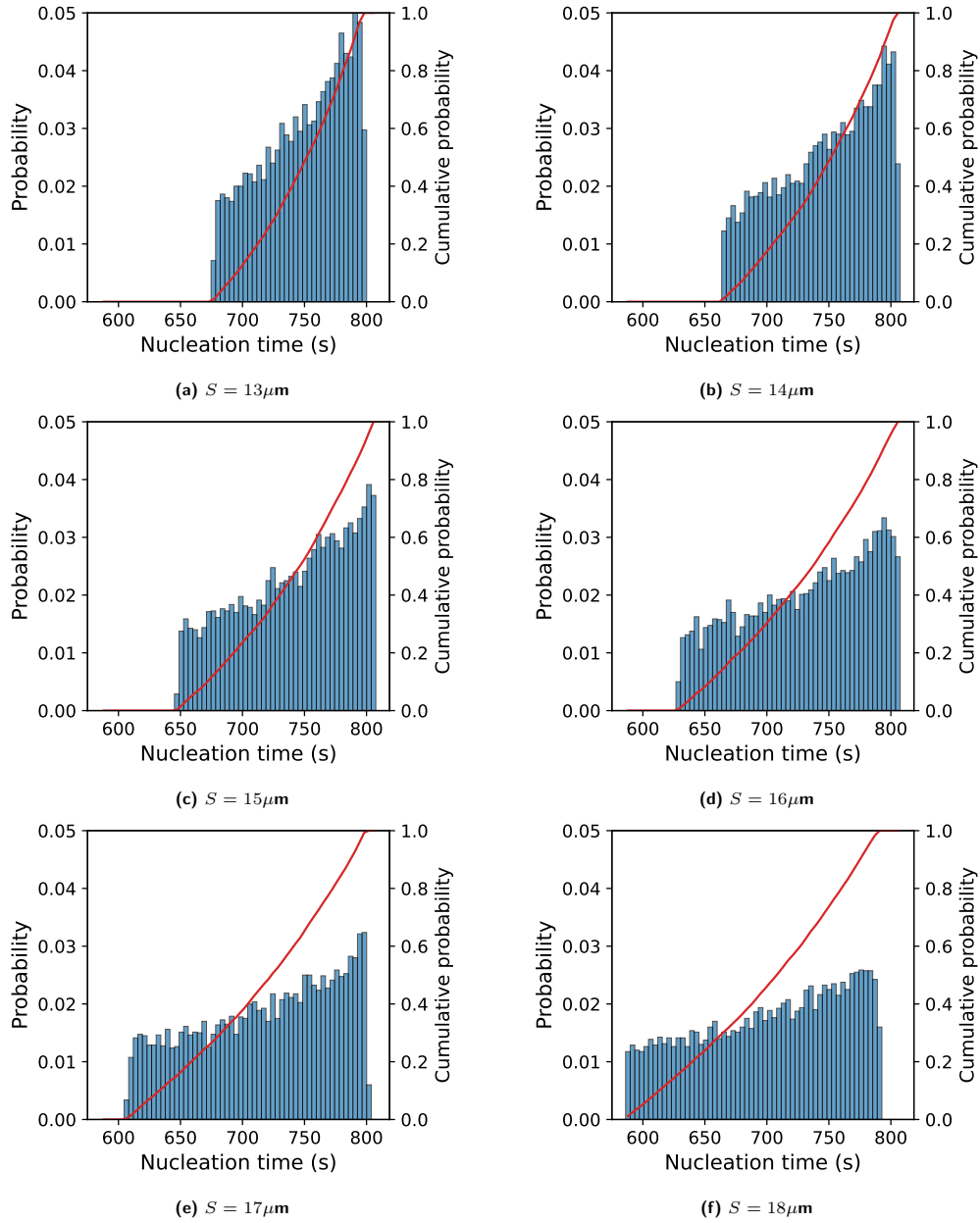
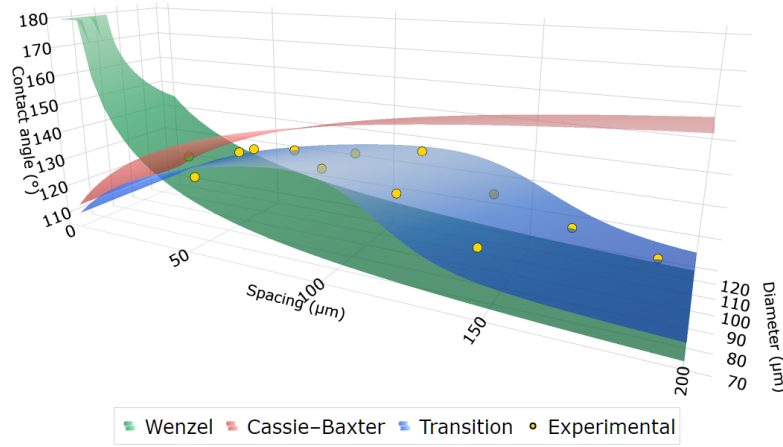


Figure 11: Cumulative distribution functions of ice nucleation times at  $T = -20^{\circ}\text{C}$ .

validates the methodology. The MAPE for the approximation of the contact angle in intermediate wetting state is 1.55%, with a median of 1.17% and an  $R^2$  is 0.88, further demonstrating the reliability of the methodology.

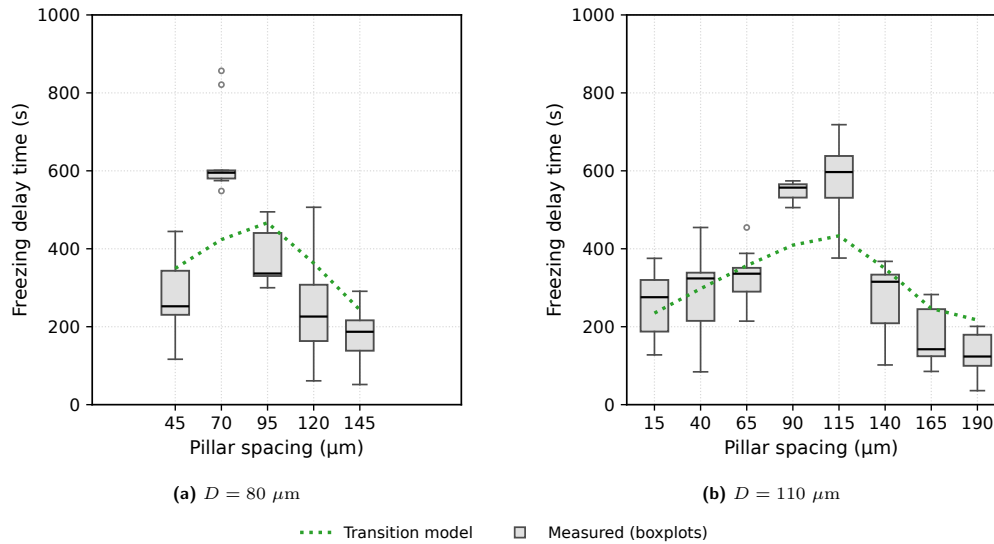
Using the optimized transition function,  $\theta_{IW_p}$  was estimated via blackbox optimization to calculate the nucleation time on the new validation dataset. Figure 13 presents these results, where the boxplots indicate the experimental validation data and the green line represent the approximate nucleation time predicted using the transition function. Although the dataset exhibits significant variability, the



**Figure 12: Validation of water contact angle on silicone rubber surfaces at  $T = -20^\circ\text{C}$  with pillar diameters of (a)  $D = 80 \mu\text{m}$  and (b)  $D = 110 \mu\text{m}$ .**

transition function captures the underlying distribution well and follows the overall trend of the data, closely aligning with the allure of the boxplots, leading to a validation of the proposed methodology.

The Statistics for the nucleation delay time showed a MAPE of 29.97, a median of 28.35 and an  $R^2$  of 0.55. While the correlation is moderate, it is reasonable considering the variability in the validation dataset. For comparison, using the experimental contact angle from the validation dataset in the theoretical equations produced a MAPE of 20.57, a median of 25.84, and an  $R^2$  of 0.61. The similarity between these results confirms the validity of the proposed methodology.



**Figure 13: Validation of ice nucleation time approximations for silicone rubber surfaces at  $T = -20^\circ\text{C}$  with pillar diameters of (a)  $D = 80 \mu\text{m}$  and (b)  $D = 110 \mu\text{m}$ .**

## 4 Conclusion

This study introduced a hybrid framework that combines experimental measurements, Classical Nucleation Theory, and blackbox optimization to estimate contact angles, ice nucleation times, and help design microstructured icephobic surfaces. By directly addressing intermediate wetting states found on micropatterned surfaces, which Wenzel and Cassie-Baxter models do not accurately represent, this approach tackles a major limitation in current ice nucleation models. We developed a sigmoid-based analytical transition function to interpolate between different wetting regimes. This function was calibrated using blackbox optimization. Our model effectively matched experimentally measured contact angles with low errors and strong correlations. It demonstrated the ability to capture the geometric influence on partial wetting without needing complex fractal analysis or direct measurements of penetration parameters. When paired with CNT, the framework offered consistent predictions of ice nucleation times. It successfully matched experimental trends concerning pillar spacing, height, and temperature.

In addition to predictions, the introduced approach identified optimal surface designs that maximize nucleation delays. It showed that intermediate pillar spacings lead to the longest freezing times under the tested conditions. Validation with an independent dataset with different materials and geometries confirmed the reliability and applicability of the method, despite the natural variability of ice nucleation.

Overall, this work shows that merging physics-based models with data-driven blackbox optimization is a strong and effective approach for exploring complex design challenges in icephobic surface engineering. The framework serves as a practical tool for predicting ice nucleation behavior on new surface geometries and can easily adapt to other materials, environmental conditions that involve stochastic nucleation and intricate surface interactions.

## References

- [1] Daniel A Knopf and Peter A Alpert. Atmospheric ice nucleation. *Nature Reviews Physics*, 5(4):203–217, 2023.
- [2] Yanlong Zhan, Zhenqian Pang, and Gang Tan. Advances in icephobic coatings: Concepts, mechanisms, classifications and prospects. *Cold Regions Science and Technology*, page 104596, 2025.
- [3] G John Morris and Elizabeth Acton. Controlled ice nucleation in cryopreservation—a review. *Cryobiology*, 66(2):85–92, 2013.
- [4] Lingfeng Zhao, Yizhou Shen, Jie Tao, Weilan Liu, Ting Wang, and Senyun Liu. Review on icephobicity of materials surface enhanced by interface action force. *Advanced Materials Interfaces*, 12(6):2400665, 2025.
- [5] Peyman Irajizad, Sina Nazifi, and Hadi Ghasemi. Icephobic surfaces: Definition and figures of merit. *Advances in colloid and interface science*, 269:203–218, 2019.
- [6] Julius Frenkel. A general theory of heterophase fluctuations and pretransition phenomena. *The Journal of Chemical Physics*, 7(7):538–547, 1939.
- [7] R Becker and W Doring. The kinetic treatment of nuclear formation in superheated vapors. *Ann Phys*, 24:719–752, 1935.
- [8] Max Volmer. Nucleus formation in supersaturated systems. *Z. Phys. Chem.*, 119:277–301, 1926.
- [9] JY Yan and GN Patey. Molecular dynamics simulations of ice nucleation by electric fields. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(26):7057–7064, 2012.
- [10] Patric Eberle, Manish K Tiwari, Tanmoy Maitra, and Dimos Poulikakos. Rational nanostructuring of surfaces for extraordinary icephobicity. *Nanoscale*, 6(9):4874–4881, 2014.
- [11] Thomas M Schutzius, Stefan Jung, Tanmoy Maitra, Patric Eberle, Carlo Antonini, Christos Stamatopoulos, and Dimos Poulikakos. Physics of icing and rational design of surfaces with extraordinary icephobicity. *Langmuir*, 31(17):4807–4821, 2015.
- [12] D Turnbull and J Co Fisher. Rate of nucleation in condensed systems. *Journal of chemical Physics*, 17(1):71–73, 1949.

- [13] Wenqing Hou, Yizhou Shen, Jie Tao, Yangjiangshan Xu, Jiawei Jiang, Haifeng Chen, and Zhenfeng Jia. Anti-icing performance of the superhydrophobic surface with micro-cubic array structures fabricated by plasma etching. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 586:124180, 2020.
- [14] Chunfang Guo, Meiju Zhang, and Jun Hu. Icing delay of sessile water droplets on superhydrophobic titanium alloy surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 621:126587, 2021.
- [15] Wei Xing, Zu Li, Haiou Yang, Xinlin Li, Xinyun Wang, and Ning Li. Anti-icing aluminum alloy surface with multi-level micro-nano textures constructed by picosecond laser. *Materials & design*, 183:108156, 2019.
- [16] Xinlin Li, Guoyong Wang, Ana Sofia Moita, Chengchun Zhang, Shunhao Wang, and Yan Liu. Fabrication of bio-inspired non-fluorinated superhydrophobic surfaces with anti-icing property and its wettability transformation analysis. *Applied Surface Science*, 505:144386, 2020.
- [17] Jing Li, Yijie Zhou, Weibing Wang, Chengyu Xu, and Luquan Ren. Superhydrophobic copper surface textured by laser for delayed icing phenomenon. *Langmuir*, 36(5):1075–1082, 2020.
- [18] Thanh-Binh Nguyen, Seungchul Park, and Hyuneui Lim. Effects of morphology parameters on anti-icing performance in superhydrophobic surfaces. *Applied Surface Science*, 435:585–591, 2018.
- [19] ABD Cassie and SJToTFS Baxter. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday society*, 40:546–551, 1944.
- [20] Robert N Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & engineering chemistry*, 28(8):988–994, 1936.
- [21] Gyoko Nagayama and Dejian Zhang. Intermediate wetting state at nano/microstructured surfaces. *Soft Matter*, 16(14):3514–3521, 2020.
- [22] Yankun Yu, Dejian Zhang, and Gyoko Nagayama. Estimation of surface free energy at microstructured surface to investigate intermediate wetting state for partial wetting model. *Soft Matter*, 19(6):1249–1257, 2023.
- [23] Dejian Zhang, Satoko Takase, and Gyoko Nagayama. Measurement of effective wetting area at hydrophobic solid–liquid interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 591:474–482, 2021.
- [24] Leif-Thore Deck, Andraž Košir, and Marco Mazzotti. Modeling the freezing process of aqueous solutions considering thermal gradients and stochastic ice nucleation. *Chemical Engineering Journal*, 483:148660, 2024.
- [25] Mohammad Autif Shahdhaar, Arpan Srivastava, and Atul Srivastava. Machine learning-aided investigation of immiscible droplet impact on liquid pools across varying depths and droplet viscosities. *Experiments in Fluids*, 65(3):31, 2024.
- [26] Biplab Kumar Roy, Deepak Kumar Mandal, and Amitava Mandal. Investigation of droplet impact dynamics on textured cylindrical hydrophobic surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 680:132674, 2024.
- [27] Pablo Montero de Higes, Salvatore Romano, Alexander Gorfer, and Christoph Dellago. The kinetics of the ice–water interface from ab initio machine learning simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 158(20), 2023.
- [28] Rahul Ramachandran. Using neural networks to predict icephobic performance. *arXiv preprint arXiv:2008.00966*, 2020.
- [29] Ying Zhang and Chen Ling. A strategy to apply machine learning to small datasets in materials science. *Npj Computational Materials*, 4(1):25, 2018.
- [30] Charles Audet, Sébastien Le Digabel, Viviane Rochon Montplaisir, and Christophe Tribes. Algorithm 1027: Nomad version 4: Nonlinear optimization with the mads algorithm. *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*, 48(3):1–22, 2022.
- [31] Stéphane Alarie, Charles Audet, Aïmen E Gheribi, Michael Kokkolaras, and Sébastien Le Digabel. Two decades of blackbox optimization applications. *EURO Journal on Computational Optimization*, 9:100011, 2021.
- [32] Aïmen E Gheribi, AD Pelton, E Bélisle, Sébastien Le Digabel, and J-P Harvey. On the prediction of low-cost high entropy alloys using new thermodynamic multi-objective criteria. *Acta Materialia*, 161:73–82, 2018.
- [33] Samaneh Keshavarzi, Gelareh Momen, Patric Eberle, Amir Azimi Yancheshme, Nicolas J Alvarez, and Reza Jafari. Exploiting intermediate wetting on superhydrophobic surfaces for efficient icing prevention. *Journal of colloid and interface science*, 670:550–562, 2024.

- [34] Thomas Young. Iii. an essay on the cohesion of fluids. *Philosophical transactions of the royal society of London*, (95):65–87, 1805.
- [35] Randy Doyle Hazlett. Fractal applications: wettability and contact angle. *Journal of Colloid and Interface Science*, 137(2):527–533, 1990.
- [36] Bernd Mockenhaupt, Hans-Jurgen Ensikat, Manuel Spaeth, and Wilhelm Barthlott. Superhydrophobicity of biological and technical surfaces under moisture condensation: stability in relation to surface structure. *Langmuir*, 24(23):13591–13597, 2008.
- [37] Aurélie Lafuma and David Quéré. Superhydrophobic states. *Nature materials*, 2(7):457–460, 2003.
- [38] Ka Lum, David Chandler, and John D Weeks. Hydrophobicity at small and large length scales, 1999.
- [39] Khosrow Maghsoudi, Elham Vazirinasab, Gelareh Momen, and Reza Jafari. Advances in the fabrication of superhydrophobic polymeric surfaces by polymer molding processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(20):9343–9363, 2020.
- [40] Stefan Jung, Marko Dorrestijn, Dominik Raps, Arindam Das, Constantine M Megaridis, and Dimos Poulikakos. Are superhydrophobic surfaces best for icephobicity? *Langmuir*, 27(6):3059–3066, 2011.
- [41] R Scott Smith and Bruce D Kay. The existence of supercooled liquid water at 150? k. *Nature*, 398(6730):788–791, 1999.
- [42] C. Audet, S. Le Digabel, V. Rochon Montplaisir, and C. Tribes. Algorithm 1027: NOMAD version 4: Non-linear optimization with the MADS algorithm. *ACM Transactions on Mathematical Software*, 48(3):35:1–35:22, 2022.
- [43] Kayhan Foroutan-pour, Pierre Dutilleul, and Donald L Smith. Advances in the implementation of the box-counting method of fractal dimension estimation. *Applied mathematics and computation*, 105(2–3):195–210, 1999.
- [44] Samaneh Keshavarzi, Bassem Bouazara, Gelareh Momen, and Reza Jafari. Hydrophobicity and icephobicity of micropillared silicone rubber surfaces fabricated by compression molding. *Results in Surfaces and Interfaces*, 12:100132, 2023.